#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

## (43) 国際公開日 2002年2月21日(21.02.2002)

# **PCT**

# (10) 国際公開番号 WO 02/15243 A1

RIKI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒407-0192 山梨県韮崎市穂 坂町三ツ沢650東京エレクトロンAT株式会社内

Yamanashi (JP). 本間孝治 (HOMMA, Koji) [JP/JP]; 〒

(51) 国際特許分類7: 21/31, C23C 16/40, 16/455 H01L 21/205,

(21) 国際出願番号:

PCT/JP01/06908

(22) 国際出願日:

2001年8月10日(10.08.2001)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ: 特願2000-245193 2000年8月11日(11.08.2000)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京 エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIM-ITED) [JP/JP]; 〒107-8481 東京都港区赤坂五丁目3番 6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者;および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 神力 博 (SHIN-

187-0034 東京都小平市栄町2丁目14-27 株式会社 ケ ミトロニクス内 Tokyo (JP). (74) 代理人: 伊東忠彦(ITOH, Tadahiko); 〒150-6032 東京 都渋谷区恵比寿4丁目20番3号 恵比寿ガーデンプレ

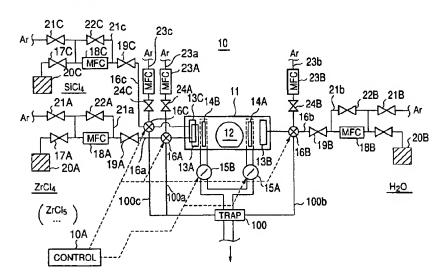
イスタワー32階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

/続葉有/

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PROCESSING SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 基板処理装置および処理方法



(57) Abstract: A substrate processing device, comprising a processing container, first and second processing gas feed ports provided in the processing container so as to be opposed to each other across a processed substrate, and slit-like first and second discharge ports provided in the first and second processing gas feed ports so as to be opposed to each other across the processed substrate and generally orthogonal to the flows of first and second processing gases, wherein the first processing gas is allowed to flow from the first processing gas feed port to the first discharge gas port along the surface of the processed substrate and sucked to the surface of the processed substrate, and then the second processing gas is allowed to flow from the second processing gas feed port to the second discharge port along the surface of the processed substrate, whereby, because the second processing gas reacts the sucked first processing gas molecules sucked, a high dielectric substance film of one-molecule layer can be formed.

[続葉有]

ţ,

# WO 02/15243 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類: 一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

基板処理装置は処理容器と、前記処理容器中に被処理基板を挟んで対向するように設けられた第1および第2の処理ガス供給口と、前記第1および第2の処理ガス供給口に前記被処理基板を挟んで対向するように設けられ、かつ第1および第2の処理ガスの流れに略直交して設けられたスリット状の第1および第2の排気口を備える。第1の処理ガスが前記第1の処理ガス供給口から前記第1の排気口の方に、前記被処理基板表面に沿って流され、被処理基板表面に吸着される。次に第2の処理ガスが第2の処理ガス供給口から前記第2の排気口の方に、前記被処理基板表面に沿って流され、第2の処理ガスが先に吸着されていた第1の処理ガス分子と反応することにより、1分子層の高誘電体膜が形成される。

#### 明細書

# 基板処理装置および処理方法

### 技術分野

5 本発明は半導体装置に係り、特に高誘電体膜を有する超微細化高速半導体装置 の製造に使われる基板処理装置および基板処理方法に関する。

今日の超高速高速半導体装置では、微細化プロセスの進歩とともに、 $0.1\mu$  m以下のゲート長が可能になりつつある。一般に微細化とともに半導体装置の動作速度は向上するが、このように非常に微細化された半導体装置では、ゲート絶縁膜の膜厚を、微細化によるゲート長の短縮に伴って、スケーリング則に従って減少させる必要がある。

## 背景技術

10

20

しかしゲート長が 0. 1 μ m以下になると、ゲート絶縁膜の厚さも、S i O<sub>2</sub> を使った場合、1~2 n m、あるいはそれ以下に設定する必要があるが、このように非常に薄いゲート絶縁膜ではトンネル電流が増大し、その結果ゲートリーク電流が増大する問題を回避することができない。

このような事情で従来より、比誘電率が $SiO_2$ 膜のものよりもはるかに大きく、このため実際の膜厚が大きくても $SiO_2$ 膜に換算した場合の膜厚が小さいT  $a_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $HfSiO_4$ のような高誘電体材料をゲート絶縁膜に対して適用することが提案されている。このような高誘電体材料を使うことにより、ゲート長が0.  $1\mu$ m以下と、非常に微細な超高速半導体装置においても $2\sim5\mu$ m程度の膜厚のゲート絶縁膜を使うことができ、トンネル効果によるゲートリーク電流を抑制することができる。

25 このような高誘電体ゲート絶縁膜をSi基板上に形成する際には、高誘電体ゲート絶縁膜を構成する金属元素がSi基板中に拡散するのを抑制するために、厚さが1nm以下、典型的には0.8nm以下のSiO $_2$ 膜を前記Si基板上にベース酸化膜として形成し、かかる非常に薄いSiO $_2$ ベース酸化膜上に前記高誘電体ゲート絶縁膜を形成する必要がある。その際、前記高誘電体ゲート絶縁膜を、膜

中に界面準位などの欠陥が形成されないように形成しなければならない。また、かかる高誘電体ゲート絶縁膜を前記ベース酸化膜上に形成する際に、組成を前記ベース酸化膜に接する側から高誘電体ゲート絶縁膜上主面に向かって、SiO2を主とする組成から高誘電体を主とする組成に徐々に変化させるのが好ましい。

高誘電体ゲート絶縁膜を欠陥を含まないように形成しようとすると、荷電粒子が関与するプラズマプロセスを使うことはできない。例えばかかる高誘電体ゲート絶縁膜をプラズマCVD法で形成すると、膜中にホットキャリアのトラップとして作用する欠陥がプラズマダメージの結果として形成されてしまう。

一方、かかる高誘電体ゲート絶縁膜を熱CVD法により形成しようとすると、

10 下地となるベース絶縁膜の性質により、膜厚が大きく変動することが、先に本発明の発明者により見出された。換言すると、かかる高誘電体ゲート絶縁膜を従来のCVD法で形成しようとすると膜表面が不規則になり、かかる表面が不規則なゲート絶縁膜上にゲート電極を形成した場合、半導体装置の動作特性が劣化してしまう。

15

25

5

#### 発明の開示

そこで、本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な基板処理方法および処理装置を提供することを概括的課題とする。

本発明のより具体的な課題は、基板上に欠陥を含まない高誘電体膜を、効率よ 20 く形成できる基板処理装置および基板処理方法を提供することにある。

本発明の他の課題は、

処理容器と、

前記処理容器中に、前記被処理基板を保持可能に設けられた基板保持台と、

前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成され、前記基板保持台上の 前記被処理基板表面に第1の処理ガスを、前記第1の処理ガスが前記被処理基板 表面に沿って、前記第1の側から前記第1の側に対向する第2の側に向かって流 れるように供給する第1の処理ガス供給部と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成された第1の排気口と、 前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成され、前記基板保持台

上の前記被処理基板表面に第2の処理ガスを、前記第2の処理ガスが前記被処理 基板表面に沿って、前記第2の側から前記第1の側に向かって流れるように供給 する第2の処理ガス供給部と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第1の側に形成された第2排気口を備 えたことを特徴とする基板処理装置を提供することにある。

本発明のその他の課題は、

処理容器と、前記処理容器中に、前記被処理基板を保持可能に設けられた基板保持台と、前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成された第1の処理ガス供給部と、前記処理容器中、前記基板保持台の第2の、前記第1の側に対向する側に形成された第1の排気口と、前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成された第2の処理ガス供給部と、前記処理容器中、前記基板保持台の前記第1の側に形成された第2排気口を備えた基板処理装置を使った基板処理方法であって、

前記第1の処理ガス供給部から第1の処理ガスを、前記被処理基板表面に沿っ 15 て前記第1の側から前記第2の側に流し、前記被処理基板表面に第1の処理を行 う工程と、

前記第2の処理ガス供給部から第2の処理ガスを、前記被処理基板表面に沿って前記第2の側から前記第1の側に流し、前記被処理基板表面に第2の処理を行う工程をよりなり、

20 前記第1の処理を行う工程では、前記第2の排気口の排気量を前記第1の排気 口の排気量よりも減少させ、

前記第2の処理を行う工程では、前記第1の排気口の排気量を前記第2の排気口の排気量よりも減少させることを特徴とする基板処理方法を提供することにある。

25 本発明のその他の課題は、

処理容器と、

前記処理容器中に、前記被処理基板を保持可能に設けられた基板保持台と、

前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成され、前記基板保持台上の 前記被処理基板表面に処理ガスを、前記処理ガスが前記被処理基板表面に沿って、

前記第1の側から前記第1の側に対向する第2の側に向かって流れるように供給する処理ガス供給部と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成された第1の排気口と、 前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成され、前記基板保持台 5 上の前記被処理基板表面にラジカルを、前記ラジカルが前記被処理基板表面に沿って、前記第2の側から前記第1の側に向かって流れるように供給するラジカル 源と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第1の側に形成された第2排気口を備 えたことを特徴とする基板処理装置を提供することにある。

10 本発明によれば、処理容器中に被処理基板を挟んで対向するように第1および 第2の処理ガス導入口を設け、さらに前記被処理基板を挟んで前記第1および第 2の処理ガス導入口に対向するように、第1および第2の排出口を設け、前記第 1の処理ガス導入口より第1の処理ガスを前記処理容器中に導入し、前記被処理 基板表面に沿って流した後、前記第1の排出口より排出し、次に前記第2の処理 ガス導入口あるいはプラズマ源より第2の処理ガスあるいはラジカルを導入し、 前記被処理基板表面に沿って流して先に前記被処理基板表面に吸着されていた前 記第1の処理ガス分子と反応させた後、前記第2の排出口より排出する工程によ り、前記被処理基板上に、高誘電体膜を1分子層ずつ積層しながら形成すること が可能になる。

20 本発明の他の目的及び特徴は、以下に説明する本発明の好ましい実施例につい ての詳細な説明より明らかとなろう。

#### 図面の簡単な説明

- 図1A、1Bは、本発明の原理を説明する図:
- 25 図2は、本発明の第1実施例による基板処理装置の構成を示す図:
  - 図3は、図2の基板処理装置の一部を詳細に示す図;
  - 図4A. 4Bは、図3の基板処理装置の一変形例を示す図:
  - 図5は、本発明の第2実施例による基板処理方法を示すフローチャート;
  - 図6は、本発明の第2実施例の一変形例による基板処理方法を示すフローチャ

#### **一ト**:

図7~図9は、本発明の第3実施例による基板処理方法を示すフローチャート;

図10~図12は、本発明の第3実施例による基板処理方法の別の例を示すフ 5 ローチャート:

- 図13A, 13Bは、本発明の第4実施例による切替バルブの構成を示す図;
- 図14は、本発明の第5実施例による基板処理装置の構成を示す図;
- 図15は、本発明の第6実施例による基板処理装置の構成を示す図;
- 図16は、本発明の第7実施例による基板処理装置の構成を示す図;
- 10 図17は、本発明の第8実施例による基板処理装置の構成を示す図;
  - 図18A~18Dは、本発明の第9実施例による様々な基板処理装置の構成を示す図:
    - 図19は、本発明の第10実施例による基板処理装置の構成を示す図:
    - 図20は、図19の基板処理装置の一部を詳細に示す図;
- 15 図21A~21Dは、図20の一部を詳細に示す図;
  - 図22は、図19の基板処理装置の一部を詳細に示す図:
  - 図23A~23Cは、図22の一部を詳細に示す図:
  - 図24は、図22の一部を詳細に示す図:
  - 図25A, 25Bは、図19の基板処理装置の排気系の構成例を示す図:
- 20 図26は、図19の基板処理装置の排気系の別の構成例を示す図:
  - 図27は、図19の基板処理装置の基板搬入出部の構成を示す図:
  - 図28は、図19の基板処理装置において被処理基板を回転させた場合の効果 を示す図;
- 図29は、図19の基板処理装置において、処理ガスを交互に供給した場合の 25 パージ時間短縮効果を示す図;
  - 図30は、本発明の第11実施例による基板処理装置の構成を示す図である。

## <u>発明を実施するための最良の態様</u>

「原理〕

図1A, 1Bは本発明の原理を示す。

5

10

15

20

25

図1A, 1Bを参照するに、被処理基板2を保持する処理容器1には前記被処理基板2に対して第1の側に第1の処理ガス供給口3Aが設けられており、また前記被処理基板2に対して第2の、前記第1の側に対向する側には第1の排気口4Aが設けられている。さらに前記処理容器1には、前記第2の側に第2の処理ガス供給口3Bが設けられており、また前記第1の側には第2の排気口4Bが設けられている。前記第1の処理ガス供給口3Aには第1の原料切替弁5Aを介して第1の処理ガスAが供給され、前記第2の処理ガス供給口3Bには第2の原料切替弁5Bを介して第2の処理ガスBが供給される。さらに、前記第1の排気口4Aは第1の排気量調整弁6Aを介して排気され、前記第2の排気口4Bは第2の排気量調整弁6Bを介して排気される。

最初に図1Aの工程において、前記第1の原料切替弁5Aを介して前記第1の処理ガスAを前記第1の処理ガス供給口3Aに供給し、前記処理容器1中において前記第1の処理ガスAを前記被処理基板表面に吸着させる。その際、前記第1の処理ガス供給口3Aに対向する前記第1の排気口4Aを駆動することで前記被処理基板表面に沿って前記第1の処理ガスは、前記第1の処理ガス供給口3Aから前記第1の排気口4Aまで第1の方向に流れる。

次に図1Bの工程において、前記第2の原料切替弁5Bを介して前記第2の処理ガスBを前記第2の処理ガス供給口3Bに供給し、前記処理容器1中において前記第2の処理ガスBを前記被処理基板2の表面に沿って流す。その結果、前記第2の処理ガスBは先に前記被処理基板表面に吸着した前記第1の処理ガス分子に作用し、前記被処理基板表面に高誘電体分子層が形成される。その際、前記第2の処理ガス供給口3Bに対向する前記第2の排気口4Bを駆動することで前記被処理基板表面に沿って前記第2の処理ガスは、前記第2の処理ガス供給口3Bから前記第2の排気口4Bまで第2の方向に流れる。

さらに前記図1Aおよび1Bの工程を繰り返すことにより、前記被処理基板2上に所望の高誘電体膜が形成される。

その際、前記図1Aの工程では前記第2の原料切替弁5Bからの前記第2の処理ガス供給口3Bへの前記第2の処理ガスBの供給は遮断され、また前記図1B

の工程では前記第1の原料切替弁5Aからの前記第1の処理ガス供給口3Aへの前記第1の処理ガスAの供給は遮断されるが、図1Aの工程において前記第1の処理ガス供給口3Aから導入された前記第1の処理ガスAが対向する第2の処理ガス供給口3B中に侵入し、析出物を生じるのを回避するために、図1Aの工程では前記第2の原料切替弁5Bから前記第2の処理ガス供給口3Bに不活性ガスを供給するのが好ましい。同様に、図1Bの工程においては前記第1の原料切替弁5Aから前記第1の処理ガス供給口3Aに不活性ガスを供給するのが好ましい。さらに図1Aの工程では前記第1の排気量調整弁6Aは前記被処理基板2の表面を通過した前記第1の処理ガスを排気すべく大きな開弁度に設定されるが、

10 前記第2の排気量調整弁6Bは、高温での弁開閉動作に鑑み、完全に遮断するのではなく、例えば3%以下の小さな開弁度に設定しておくのが好ましい。同様に図1Bの工程でも、前記第2の排気量調整弁6Bは大きな開弁度に設定されるが前記第1の排気量調整弁6Aも完全に遮断するのではなく、例えば3%以下の小さな開弁度に設定しておくのが望ましい。

15

20

25

前記処理容器は、前記第1および第2の処理ガスが前記被処理基板2の表面をシート状の層流で流れるように平坦な形状に形成するのが好ましく、また前記第1および第2の処理ガス供給口3A,3Bも対応した平坦な、スリット状の開口部を有するのが好ましい。さらに、前記第1および第2の排気口4A,4Bも、前記第1あるいは第2の処理ガスが流れる方向に対して略直交する方向に延在するスリット状に形成するのが好ましい。また、処理ガスの流れ方向に対して直交するスリットから下方に均等に排気を行うことにより、シート状の処理ガスの流れが乱されることがない。

本発明の基板処理装置において、前記第1の処理ガスとしてZrもしくはA1もしくはYもしくはTiもしくはLaを含む原料を使い、前記第2の処理ガスとして酸化性ガスを使うことにより、ZrもしくはA1もしくはYもしくはTiもしくはLaの酸化物層を被処理基板上に形成することができる。

さらに本発明の基板処理装置において、前記第3の処理ガスとして前記第1の 処理ガスとは異なる成膜ガスを使い、これを前記第2の処理ガスと組み合わせる ことにより、前記被処理基板上に2rSiOx, HfSiOx, AlSiOx, Y

SiOx, TiSiOx, LaSiOxあるいはZrAlOx, HfAlOx, YAlOx, TiAlOx, LaAlOx等の三元系酸化物層を形成することができる。ところで、図1A, 1Bに示す本発明の基板処理装置では、図1Aの工程において処理容器1中に処理ガス供給口3Aから処理ガスAを導入した後、図1Bの工程において処理ガス供給口3Bからパージガスあるいは処理ガスBを導入した場合、処理容器1中に残留している処理ガスAはパージガスあるいは処理ガスBの流れに乗って排気口4Bより速やかに排出され、前記処理容器1内における処理ガスAの残留濃度は急激に低下する。同様に、図1Bの工程において処理容器1中に処理ガス供給口3Bから処理ガスBを導入した後、図1Aの工程に戻って処理ガス供給口3Aからパージガスあるいは処理ガスAを導入した場合、処理容器1中に残留している処理ガスBはパージガスあるいは処理ガスAの流れに乗って排気口4Aより速やかに排出され、前記処理容器1内における処理ガスBの残留濃度は急激に低下する。

10

15

20

25

特に本発明の装置では、処理ガスBを導入する導入口3Bの周辺において処理ガスBの濃度が数%程度あっても、排気を排気口4Bから排気口4Aに切り替えて行っているので、被処理基板2が配置されている領域では、処理ガスBの濃度は十分に低くなり、処理ガスAによる処理が影響されることはない。

これに対し、処理ガス導入口3Bおよびこれに対応する排気口4Bを省略した構成の基板処理装置では、処理ガス導入口3Aから導入される処理ガスAをパージガスあるいは処理ガスBに切替えても処理ガスAが前記処理容器1中に残留しやすく、残留処理ガスAの濃度が処理ガスBによる処理に十分な程度まで減少するのに長い時間を要する。

本発明では、処理ガスAの処理工程と処理ガスBの処理工程との間において、 被処理基板の両端側から排気する工程を設けることも可能であり、従来の片側からだけ排気する装置よりも、処理ガスを被処理基板表面から容易に排気すること が可能になる。

このように、図1A、1Bに示す本発明の基板処理装置は、被処理基板を処理 ガスAおよびBで交互に処理する場合にサイクル時間を短縮することが可能な利 点を有する。

#### 「第1実施例]

15

25

図2は、本発明の第1実施例による基板処理装置10の構成を示す。

図2を参照するに、前記基板処理装置10は被処理基板12を隔てて互いに対向する処理ガス導入口13Aおよび13Bと、前記被処理基板12を隔てて前記処理ガス導入口13Aおよび13Bにそれぞれ対向する排気口14A,14Bとを備えた処理容器11を含み、前記排気口14Aおよび14Bはそれぞれコンダクタンスバルブ15Aおよび15Bを介してトラップ100に接続され、前記処理容器11は前記トラップ100を介して排気される。

10 さらに、前記処理容器11には、前記処理ガス導入口13Aに隣接して、別の 処理ガス導入口13Cが、前記排気口14Aに対向するように形成されている。

前記処理ガス導入口13Aは切替バルブ16Aの第1の出口に接続され、前記切替バルブ16Aはバルブ17A,質量流量コントローラ18A,および別のバルブ19Aを含む第1の原料供給ライン16aを介して $ZrC1_2$ を保持する原料容器20Aに接続される。さらに、前記第1の原料供給ライン16aに隣接して、バルブ21A,22Aを含み、Ar等の不活性ガスを供給するパージライン21aが設けられる。

さらに、前記切替バルブ16Aには、Ar等の不活性ガス源に接続され、質量 流量コントローラ23Aおよび24Aを含むバルブパージライン23aが接続され、前記切替バルブ16Aの第2の出口はパージライン100aを介して前記トラップ100に接続される。

同様に、前記処理ガス導入口13Bは切替バルブ16Bの第1の出口に接続され、前記切替バルブ16Bはバルブ17B,質量流量コントローラ18B,および別のバルブ19Bを含む第1の原料供給ライン16bを介して $H_2O$ を保持する原料容器20Bに接続される。さらに、前記第1の原料供給ライン16bに隣接して、バルブ21B,22Bを含み、Ar等の不活性ガスを供給するパージライン21bが設けられる。

さらに、前記切替バルブ16Bには、Ar等の不活性ガス源に接続され、質量 流量コントローラ23Bおよび24Bを含むバルブパージライン23bが接続さ

れ、前記切替バルブ16Bの第2の出口はパージライン100bを介して前記トラップ100に接続される。

さらに前記処理ガス導入口13 Cは切替バルブ16 Cの第1の出口に接続され、前記切替バルブ16 Cはバルブ17 C,質量流量コントローラ18 C,および別のバルブ19 Cを含む第1の原料供給ライン16 cを介してSiC14を保持する原料容器20 Cに接続される。さらに、前記第1の原料供給ライン16 cに隣接して、バルブ21 C,22 Cを含み、Ar等の不活性ガスを供給するパージライン21 c が設けられる。

さらに、前記切替バルブ16Cには、Ar等の不活性ガス源に接続され、質量 10 流量コントローラ23Cおよび24Cを含むバルブパージライン23cが接続され、前記切替バルブ16Cの第2の出口はパージライン100cを介して前記トラップ100に接続される。

また、図2の基板処理装置10には成膜プロセスを制御する制御装置10Aが設けられ、前記制御装置10Aは後ほど図4~図7で説明するように、前記切替バルブ16A~16Cおよびコンダクタンスバルブ15Aおよび15Bを制御する。

図3は、図2の処理室11を含む部分の詳細を示す。

15

20

25

図3を参照するに、前記処理室11中には石英反応容器110が保持され、前記被処理基板12は前記石英反応容器110中に保持される。前記処理室11中には前記石英反応容器110に隣接してヒータ111A~111Fが設けられ、基板温度を所定の処理温度に保持する。

また前記処理ガス導入口13A、13Bは前記被処理基板12の表面に沿って処理ガスを流すように平坦な形状に形成され、またその位置も前記被処理基板12表面のやや上方に設定される。また、これに伴って前記反応容器110も平坦な形状に形成され、その結果平坦な形状の処理ガス導入口13Aから導入されたZrC14などの第1の処理ガスは前記石英反応容器110中を前記被処理基板12の表面に沿って層流となって流れ、前記排気口14Aより排出される。その際に、前記第1の処理ガスは前記被処理基板表面に吸着され、前記被処理基板表面は1分子層程度の処理ガス分子により覆われる。一方、前記処理ガス導入口1

そこで、このような吸着工程と反応工程とを、間にパージ工程を挟みながら繰り返すことにより、前記被処理基板 12の表面に非常に薄い $2rO_2$ 等の高誘電体膜を形成することが可能になる。また、前記 $2rO_2$ 分子層を形成した後、前記処理ガス導入口 13 C より S i C  $1_4$ 等の第 3 の処理ガスを導入することにより、前記  $2rO_2$ 分子層上に  $3rO_2$ 分子層を形成することが可能で、このような工程を、間にパージを挟みながら繰り返すことにより、 $3rO_4$ 組成の高誘電体膜を形成することができる。

10

25

前記被処理基板12上のZrSiO4膜を形成する際の一例では、前記被処理基板12は200~450°Cの温度に保持され、前記ZrCl4ガスおよびSiCl4ガスは、反応容器110内圧を0.13~13.3kPa(1~100Torr)に設定した状態で、それぞれ1~1000SLMおよび0.1~1000SLMの流量で、不活性ガスをキャリアガスとして使いながら供給する。不活性キャリアガスの流量を増加させることは、均一な層流を形成するのに有効である。前記不活性ガスの流量は、原料ガスの流量の1倍から100倍の範囲で選ばれる。なお、図3の構成には、図示はされていないが、前記処理ガス導入口13Aに

本実施例において、前記原料容器 20 A に格納される原料は Z r C  $1_4$ に限定されるものではなく、H f C  $1_4$ あるいは T a C  $1_5$ 等の原料であってもよい。これらの原料は室温では固体であり、気化させるためには、前記原料容器 20 A 中において A r 等のキャリアガスを供給しながら 200 ° C以上の温度に加熱する。

並んで、前記SiCl4を導入する処理ガス導入口13Cが設けられる。

図4A,4Bは、被処理基板を搬送する際に、搬送アームにより被処理基板を処理容器11内に搬送する場合に、被処理基板の上下搬送に連動させて石英反応容器110の上部110Aを上下させることにより、図4Bに示すプロセス時において、前記石英反応容器110の前記上部110Aと下部110Bとの距離を、

図4Aに示す搬送時よりも小さくすることを特徴とする本発明第1実施例の一変形例による反応容器110の構成を示す。すなわち、本実施例では、前記石英反応容器110は上部110Aと下部110Bとより構成されている。

図4A, Bを参照するに、このようにプロセス時において前記石英反応容器110の上部110Aと下部110Bとの間の距離を短くすることにより、原料ガスを被処理基板表面に沿って均一に流すことが可能になる。なお、図4A, 4Bの構成では、被処理基板の上下移動に連動して石英反応容器上部110Aの位置を上下させたが、必ずしも連動させなくても、搬送時に搬送スペースが広がるような構成において、プロセス時に被処理基板と前記石英反応容器上部110Aとの間の距離が短縮されるような構成であれば上記所望の効果が得られる。

#### [第2実施例]

5

10

15

20

図 5 は、図 2 、3 の基板処理装置 1 0 において被処理基板 1 2 上に 2 r  $O_2$  膜を 1 分子層ずつ形成する際に、前記制御装置 1 0 A の制御の下に実行される本発明の第 2 実施例による処理シーケンスを示すフローチャートである。

図5を参照するに、最初の工程1において、前記コンダクタンスバルブ15A, 15Bは開放され、前記切替バルブ16Aおよび16Bは、いずれも処理ガス供給ライン16a, 16b中の処理ガスをそれぞれパージライン100aおよび100bを介してトラップ100に供給するように第1の状態、すなわちパージ状態に制御される。その結果前記反応容器110中には前記パージライン23a中のArガスが、また前記パージライン23b中のArガスが、それぞれ処理ガス導入口13Aおよび13Bを介して供給される。このようにして供給されたArパージガスは、それぞれ前記排出口14Aおよび14Bからトラップ100に排出される。

25 次に工程2において、前記コンダクタンバルブ15Aの開度が増大され、コンダクタンスバルブ15Bの開度が減少される。その結果、前記反応容器110中には前記ガス導入口13Aから排出口14Aへのガスの流れが生じる。前記排気口14A、14Bにおける排気を前記コンダクタンスバルブ15A、15Bのコンダクタンスの調整により制御することにより、高温の排気を遮断弁によりオン

オフする場合よりも信頼性の高い排気制御を行うことができる。また連続的に排気が切り替えられるため、前記反応容器 1 1 0 中における気流が乱れることが少ない。

次に工程3において前記切替バルブ16Aが前記第1の状態から第2の状態に切り替えられ、前記処理ガス供給ライン16a中の $ZrC1_4$ ガスが前記第1の処理ガス導入口13Aから前記反応容器110中に導入される。このようにして導入された $ZrC1_4$ ガスは先に説明したように、層流となって前記被処理基板12の表面を流れ、前記排出口14Aより排出される。かかる工程により、前記被処理基板12の表面には $ZrC1_4$ が1分子層程度吸着される。前記工程3においては、前記第2の切替バルブ16Bは前記第1の状態にあり、ライン23a中のArパージガスが前記第2の処理ガス導入口13Bから前記反応容器110中に導入される。その結果、前記第1の処理ガス導入口13Aから導入された $ZrC1_4$ 処理ガスが前記第2の処理ガス導入口13Bに侵入し、析出物を生じる問題が回避される。

10

20

15 次に工程4において前記切替バルブ16Aが元の第1の状態に戻され、前記反 応容器110中がArガスによりパージされる。

この際、前記コンダクタンスバルブ15A, 15Bを共に最大開度として、被処理基板の両端より排気することも有効である。あるいは、処理時間を短縮する目的から、この工程を設けずに次の工程へ進むことも可能である。この場合の処理シーケンスは、図6のフローチャートのようになる。

次に工程5において前記コンダクタンスバルブ15Bの開弁度を増大させ、コンダクタンスバルブ15Aの開弁度を減少させ、前記反応容器110中に前記反応容器110中に前記ガス導入口13Bから排出口14Bへのガスの流れを形成する。

25 さらに工程 6 において前記切替バルブ 1 6 Bが第 2 の状態、すなわち開放状態に切り替えられ、前記処理ガス供給ライン 1 6 b中の $H_2$ Oが前記処理ガス供給口 1 3 Bを介して前記前記反応容器 1 1 0 中に導入される。このようにして導入された $H_2$ Oガスは先に説明したように、層流となって前記被処理基板 1 2 の表面を流れ、前記排出口 1 4 Bより排出される。かかる工程により、前記被処理基板 1

2の表面において、先に吸着していた $ZrCl_4$ 分子層と $H_2$ Oとが反応し、1分子層程度の $ZrO_2$ 膜が形成される。前記工程6においては、前記第1の切替バルブ16Aは前記第1の状態にあり、ライン23a中のArパージガスが前記第<math>1の処理ガス導入口13Aから前記反応容器110中に導入される。その結果、前記第2の処理ガス導入口13Bから導入された $H_2$ Oが前記第1の処理ガス導入口13Aに侵入し、析出物を生じる問題が回避される。

前記工程 6 の後、処理プロセスは前記工程 1 に戻り、さらに工程 1 ~工程 6 を繰り返すことにより、前記 2 r  $O_2$ 分子層上に次の 2 r  $O_2$ 分子層を形成する。このように、前記工程 1 ~工程 6 を繰り返し実行することにより、前記被処理基板 1 2 上に任意の厚さの 2 r  $O_2$  膜を一分子層ずつ積層することにより形成することができる。

10

20

25

なお、以上の工程1~工程6において、前記処理ガス導入口13Cは第1のパージ状態に固定されている。

前記原料容器 20 A 中に格納される原料をZ r C  $1_4$ の代わりにH f C  $1_4$ ある いはT a C  $1_5$ に置き換えることにより、本実施例によりH f  $O_2$ 膜あるいはT a  $O_5$ 膜を、1 分子層毎の積層により形成することができる。

なお、前記原料容器 2 0 A中に格納される原料は上記の特定の原料に限定されるものではなく、ZrCl4と、ZrBr4と、Zr(I-OC3H7)4と、Zr(n-OC4H9)4と、Zr(t-OC4H9)4と、Zr(AcAc)4と、Zr(DPM)4と、Zr(O-iPr)(DPM)3と、Zr(HFA)4と、Zr(BH4)4と、Zr(N(CH3)2)4と、Zr(N(C2H5)2)4とよりなる群より、あるいは(C2H5)2AlN3と、(C2H5)2AlBrと、(C2H5)2AlClと、(C2H5)2AlClと、(C2H5)2AlIと、(I-C4H9)AlHと、(CH3)2AlNH2と、(CH3)2Al Clと、(CH3)2Al Clと、(CH3)2Al Clと、(CH3)2AlHと、(CH3)2AlHと、(CH3)2C2H5と、AlH3:N(CH3)2C2H5と、Al(C2H5)3と、Al(CH3)2C2H5と、Al(C2H5)3と、Al(CH3)2C2H5と、Al(C2H5)3と、Al(CH3)3と、Al(I-C4H9)Alと、Al(I-OC4H9)3と、Al(DPM)3と、Al(HFA)3と、Al(OC2H5)3と、Al(I-C4H9)3と、Al(I-C4H9)3と、Al(I-OC4H9)3と

 $-OC_3H_7$ ) 32. Al (sec $-OC_4H_9$ ) 32. Al (t $-OC_4H_9$ ) 32. A 1Brsとよりなる群より、あるいはY(AcAc)3と、Y(DPM)3と、Y(O - i Pr) (DPM) 2と、Y (HFA) 3と、Cp3Yとよりなる群から選ばれる か、もしくはHfCl4と、HfBr4と、Hf(AcAc)4とHf[N(C2H5)  $_{2}$ ]  $_{4}$  $\succeq$ H f [N (CH<sub>3</sub>)  $_{2}$ ]  $_{4}$  $\succeq$ , H f (DPM)  $_{4}$  $\succeq$ , H f (O-iPr) (DP M) 3と、Hf (HFA) 4とよりなる群より、あるいはTiCl4と、TiBr4  $\angle$ ,  $TiI_4 \angle$ ,  $Ti(I-OCH_3)_4 \angle$ ,  $Ti(OC_2H_5)_4 \angle$ , Ti(I-OC $_3H_7$ )  $_4$  $\succeq$ , Ti  $(n-OC_3H_7)$   $_4$  $\succeq$ , Ti  $(n-OC_4H_9)$   $_4$  $\succeq$ , Ti (AcAc)4と、Ti (AcAc) 2C12と、Ti (DPM) 4と、Ti (DPM) 2C12と、 Ti(O-iPr)(DPM) 3と、Ti(HFA) 2C12とよりなる群より、あ 10 るいは $LaBr_3$ と、 $LaI_3$ と、 $La(OCH_3)_3$ と、 $La(OC_2H_5)_3$ と、La (I-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) <sub>2</sub>と、Cp<sub>3</sub>Laと、MeCp<sub>3</sub>Laと、La (DMP) <sub>3</sub>と、L a (HFA) 3Ł, La (AcAc) 3Ł, Cp (C8H8) TiŁ, Cp2Ti [N  $(CH_3)_2$  2½,  $Cp_2TiCl_2$ ½,  $(C_2H_5)_1$  Ti  $(N_3)_2$ ½, Ti  $[N_1(C_2H_5)_2]_2$ 5) 2] 4と、Ti[N(CH<sub>3</sub>) 2] 4とよりなる群より選ぶことが可能である。また、 前記ライン16bを介して供給される第2の処理ガスは、酸素ラジカル原子と、 酸素ラジカル分子と、OgとOg、NgOとNOとNOg、HgOgと、HgOとDgOと よりなる群から選ぶことができる。特に原料としては、A1 (CH3)3, A1C  $1_3$ , Zr [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>2</sub>] <sub>4</sub>, Zr [N (CH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>] <sub>4</sub>, H f [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>2</sub>] <sub>4</sub>,  $ZrCl_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $Ti[N(C_2H_5)_2]_4$ ,  $Ti[N(CH_3)_2]$ 20 ₄などが原子層成長に有効である。

#### 「第3実施例]

図7~9は、図2,3の基板処理装置10においてZrSiO4膜を1分子層ず つ形成する際に、前記制御装置10Aの制御の下に実行される本発明の第3実施 例による処理シーケンスを示すフローチャートである。

最初に図7を参照するに、工程11において、前記コンダクタンスバルブ15 A, 15 Bは開放され、前記切替バルブ16 A~16 Cは、いずれも処理ガス供給ライン16 a~16 c 中の処理ガスをそれぞれパージライン100 a および1

00bを介してトラップ100に供給するように第1の状態、すなわちパージ状態に制御される。その結果前記反応容器110中には前記パージライン23a~23c中のArガスが、それぞれ処理ガス導入口13A~13Cを介して供給される。このようにして供給されたArパージガスは、それぞれ前記排出口14Aおよび14Bからトラップ100に排出される。

次に工程12において、前記コンダクタンバルブ15Aの開度が増大され、コンダクタンスバルブ15Bの開度が減少される。その結果、前記反応容器110中には前記ガス導入口13Aおよび13Cから排出口14Aへのガスの流れが生じる。

10 次に工程13において前記切替バルブ16Aが前記第1の状態から第2の状態に切り替えられ、前記処理ガス供給ライン16a中のZrC14ガスが前記第1の処理ガス導入口13Aから前記反応容器110中に導入される。このようにして導入されたZrC14ガスは先に説明したように、層流となって前記被処理基板12の表面を流れ、前記排出口14Aより排出される。かかる工程により、前記被処理基板12の表面にはZrC14が1分子層程度吸着される。前記工程3においては、前記第2および第3の切替バルブ16B,16Cは前記第1の状態にあり、ライン23bおよび23c中のArパージガスが処理ガス導入口13Bおよび13Cから前記反応容器110中に導入される。その結果、前記第1の処理ガス導入口13Aから導入されたZrC14処理ガスが前記第2の処理ガス導入口13

次に工程14において前記切替バルブ16Aが元の第1の状態に戻され、前記 反応容器110中がArガスによりパージされる。

次に工程15において前記コンダクタンスバルブ15Bの開弁度を増大させ、 コンダクタンスバルブ15Aの開弁度を減少させ、前記反応容器110中に前記 反応容器110中に前記ガス導入口13Bから排出口14Bへのガスの流れを形 成する。

25

さらに工程 16 において前記切替バルブ 16 Bが第 2 の状態、すなわち開放状態に切り替えられ、前記処理ガス供給ライン 16 b中の $H_2$ Oが前記処理ガス供給口 13 Bを介して前記前記反応容器 110 中に導入される。このようにして導入

された $H_2$ Oガスは先に説明したように、層流となって前記被処理基板 12の表面を流れ、前記排出口 14 Bより排出される。かかる工程により、前記被処理基板 12 の表面において、先に吸着していた 2 r C 14 分子層と $H_2$ Oとが反応し、 1 分子層程度の2 r  $O_2$ 膜が形成される。前記工程 16 においては、前記切替バルブ 16 A, 16 C は前記第 1 の状態にあり、 ライン 2 3 a および 2 3 c 中の A r パージガスが前記処理ガス導入口 1 3 A および 1 3 C から前記反応容器 1 1 0 中に 導入される。その結果、前記第 2 の処理ガス導入口 1 3 B から導入された  $H_2$ O が 前記処理ガス導入口 1 3 A あるいは 1 3 C に侵入し、析出物を生じる問題が回避される。

10 前記工程16の後、工程17において、前記コンダクタンスバルブ15A, 15Bは開放され、前記切替バルブ16A~16Cは第1の状態に制御される。その結果前記反応容器110中には前記パージライン23a~23c中のArガスが、それぞれ処理ガス導入口13A~13Cを介して供給される。このようにして供給されたArパージガスは、それぞれ前記排出口14Aおよび14Bからトラップ100に排出される。

次に工程18において、前記コンダクタンバルブ15Aの開度が増大され、コンダクタンスバルブ15Bの開度が減少される。その結果、前記反応容器110中には前記ガス導入口13Aおよび13Cから排出口14Aへのガスの流れが生じる。

20

25

次に工程19において前記切替バルブ16Cが前記第1の状態から第2の状態に切り替えられ、前記処理ガス供給ライン16c中のSiC1 $_4$ ガスが前記第3の処理ガス導入口13Cから前記反応容器110中に導入される。このようにして導入されたSiC1 $_4$ ガスは先に説明したように、層流となって前記被処理基板12の表面を流れ、前記排出口14Aより排出される。かかる工程により、前記被処理基板12の表面には、先に形成されたZrО $_2$ 分子層上に、SiC1 $_4$ が1分子層程度吸着される。前記工程19においては、前記第2および第3の切替バルブ16A,16Bは前記第1の状態にあり、ライン23aおよび23b中のArパージガスが処理ガス導入口13Aおよび13Bから前記反応容器110中に導入される。その結果、前記第3の処理ガス導入口13Cから導入されたSiC1 $_4$ 

処理ガスが前記第2の処理ガス導入口13Bに侵入し、析出物を生じる問題が回避される。

次に工程20において前記切替バルブ16Aが元の第1の状態に戻され、前記 反応容器110中がArガスによりパージされる。

5 次に工程21において前記コンダクタンスバルブ15Bの開弁度を増大させ、 コンダクタンスバルブ15Aの開弁度を減少させ、前記反応容器110中に前記 反応容器110中に前記ガス導入口13Bから排出口14Bへのガスの流れを形 成する。

10

15

20

25

さらに工程22において前記切替バルブ16Bが第2の状態、すなわち開放状態に切り替えられ、前記処理ガス供給ライン16b中の $H_2$ Oが前記処理ガス供給口13Bを介して前記前記反応容器110中に導入される。このようにして導入された $H_2$ Oガスは先に説明したように、層流となって前記被処理基板12の表面を流れ、前記排出口14Bより排出される。かかる工程により、前記被処理基板12の表面において、先に吸着していた $SiC1_4$ 分子層と $H_2$ Oとが反応し、1分子層程度の $SiO_2$ 膜が、その下の $ZrO_2$ 分子層上に形成される。前記工程22においては、前記切替バルブ16A、16Cは前記第1の状態にあり、ライン23aおよび23c中のArパージガスが前記処理ガス導入口13Aおよび13Cから前記反応容器110中に導入される。その結果、前記第2の処理ガス導入口13Bから導入された $H_2$ Oが前記処理ガス導入口13Aあるいは13Cに侵入し、析出物を生じる問題が回避される。

さらに、前記工程 $11\sim22$ を繰り返すことにより、前記被処理基板12上に全体として $2rSiO_4$ で表される組成の高誘電体膜が、 $2rO_2$ 分子層と $SiO_2$ 分子層の交互の積層により形成される。

また前記  $Z r O_2$ 分子層と $S i O_2$ 分子層の積層の際の比率を変化させることにより、前記高誘電体膜の組成を膜厚方向に変化させることも可能である。例えば前記高誘電体膜の下層部では $S i O_2$ 組成が優勢に、また上層部では $Z r O_2$ 組成が優勢になるように組成を制御することが可能である。ただし、工程 14, 17, 20において、コンダクタンスバルブ 15A, 15Bの開度を最大としてもよい。この場合には、処理基板の両端より排気がなされ、より有効に処理ガスをパージ

することができる。この場合の処理シーケンスに対応するフローチャートを図 $10 \sim 12$ に示す。

なお 前記原料容器20℃中に格納される原料は上記の特定の原料に限定され るものではなく、H2Si [N (CH3) 2] 2と、(C2H5) 2SiH2と、(CH3) 2 SiCl<sub>2</sub>と、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>と、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si (OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>と、(C  $H_3$ )  $_2$ S i  $H_2$  $\succeq$ ,  $C_2H_5$ S i (OC $_2$  $H_5$ )  $_3$  $\succeq$ , (CH $_3$ )  $_3$ S i S i (CH $_3$ )  $_3$  $\succeq$ , HN [Si (CH<sub>3</sub>)  $_3$ ]  $_2$ と、(CH<sub>3</sub>) (C $_6$ H $_5$ ) SiCl $_2$ と、CH $_3$ SiH $_3$ と、C  $H_3SiCl_3$ と、 $CH_3Si(OC_2H_5)$  3と、 $CH_3Si(OCH_3)$  3と、 $C_6H_5S$ i (C1) (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>2</sub> $\succeq$ , C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S i (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>3</sub> $\succeq$ , (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>4</sub>S i  $\succeq$ , S i [N (CH<sub>3</sub>)  $_2$ ]  $_4$  $^2$ , S i (CH<sub>3</sub>)  $_4$  $^2$ , S i (C $_2$ H<sub>5</sub>)  $_3$ H  $^2$ , (C $_2$ H<sub>5</sub>)  $_3$ S i 10  $N_3$   $\succeq$ ,  $(CH_3)_3$  S i C 1  $\succeq$ ,  $(CH_3)_3$  S i  $OC_2H_5$   $\succeq$ ,  $(CH_3)_3$  S i OC  $H_3$   $\succeq$ ,  $(CH_3)$   $_3$  S i H  $\succeq$   $(CH_3)$   $_3$  S i  $N_3$   $\succeq$   $(CH_3)$   $_3$   $(C_2H_3)$  S i  $\succeq$  S i H [N $(CH_3)_2]_3$  & SiH [N  $(CH_3)_2]_3$  & Si  $(CH_3COO)_4$  & Si (OCH<sub>3</sub>)  $_4$ と、Si (OC $_2$ H $_5$ )  $_4$ と、Si (I $_4$ OC $_3$ H $_7$ )  $_4$ と、Si (t $_4$ OC $_4$ H<sub>9</sub>) <sub>4</sub> $\$  S i  $(n-OC_4H_9)$  <sub>4</sub> $\$  S i  $(OC_2H_5)$  <sub>3</sub>F $\$  HS i  $(OC_2H_5)$ 3と、Si(I-OC3H7)3Fと、Si(OCH3)3Fと、HSi(OCH3)3と、 H<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub>Ł、Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Ł、Si<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Ł、SiF<sub>4</sub>Ł、SiCl<sub>4</sub>Ł、SiBr<sub>4</sub> と、HSiCl<sub>3</sub>と、SiCl<sub>3</sub>Fと、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>と、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>と、 S i  $(C_2H_5)$   $_2C$  1  $_2$ とよりなる群から選ばれるか、もしくは( $C_2H_5$ )  $_2A$  1  $N_3$ 4H<sub>9</sub>) AlHと、(CH<sub>3</sub>) 2AlNH<sub>2</sub>と、(CH<sub>3</sub>) 2AlClと、(CH<sub>3</sub>) 2AlH と、(CH<sub>3</sub>)  $_2$ AlH:N(CH<sub>3</sub>)  $_2$ C $_2$ H $_5$ と、AlH $_3$ :N(CH $_3$ )  $_2$ C $_2$ H $_5$ と、 Al  $(C_2H_5)$   $Cl_2 \succeq$ , Al  $(CH_3)$   $Cl_2 \succeq$ , Al  $(C_2H_5)$   $_3 \succeq$ , Al (I- $C_4H_9$ ) A 1  $\succeq$ , A 1 (I - O  $C_4H_9$ )  $_3$ A 1 C  $l_3$  $\succeq$ , A 1 (C  $H_3$ )  $_3$  $\succeq$ , A 1  $H_3$ : N (CH<sub>3</sub>) 3と、A1 (AcAc) 3と、A1 (DPM) 3と、A1 (HFA) 3と、 25 Al  $(OC_2H_5)$  32, Al  $(I-C_4H_9)$  32, Al  $(I-OC_3H_7)$  82, Al  $(OC_3H_7)$  82, Al  $(OC_3$  $CH_3$ )  $_3$  $\succeq$ , Al  $(n-OC_4H_9)$   $_3$  $\succeq$ , Al  $(n-OC_3H_7)$   $_3$  $\succeq$ , Al (sec  $-OC_4H_9$ )  $_3$ と、 $Al(t-OC_4H_9)$   $_3$ と、 $AlBr_3$ とよりなる群から選ぶこ とができる。

#### [第4実施例]

10

15

20

25

ところで、図2、3の基板処理装置10では、 $ZrCl_4$ ガスを前記原料容器20Aから原料供給ライン16aおよび切替バルブ16Aを介して供給しているが、 $ZrCl_4$ は常温では固体であり、気化には200°C程度の温度が必要である。このことは、前記切替バルブ16Aを含む原料供給ライン16aの全体を200°C以上の温度に保持する必要があり、また前記切替バルブ16Aもこのような200°C以上、実際上は250°C以上の温度に耐える必要があることを意味している。また先の図5~9の説明でもわかるように、図2、3の基板処理装置10では前記切替バルブ16A~16Cは一分子層の堆積毎に頻繁に駆動されるため、切替バルブの消耗の問題が顕著に現れる。

これに対し、図13A, 13Bは、図2, 3の基板処理装置10において切替バルブ16Aとして使われる、本発明の第4実施例による切替バルブ160の構成を示す。図13A, 13Bの切替バルブは、図2, 3の基板処理装置10において、切替バルブ16B, 16Cとしても使うことが可能である。

図13Aを参照するに、前記切替バルブ160は金属製の駆動軸161Aを囲むように形成された円筒形状のセラミック弁体161Bと、前記セラミック弁体161Bを回動自在に保持する容器162と、前記前記容器162と協働して前記駆動軸161Aを密封するキャップ部材163とよりなり、前記キャップ部材163には冷却水入り口163aと冷却水出口163bとを備えた水冷ジャケット163Aが設けられている。前記セラミック弁体161Bは前記駆動軸161A上にシールリング161a,161bを介して固定されており、前記キャップ部材163で覆われた前記駆動軸161Aの先端部には耐熱性のサマリウムコバルト系のマグネット161Mが設けられている。前記マグネット161Mは外部の電磁駆動機構に磁気的に結合しており、前記電磁駆動機構により回動操作される。

一方、前記容器162には、前記処理ガス供給ライン16aに対応した第1のガス入り口162Aと前記パージガスライン23aに対応した第2のガス入り口162Bとが設けられており、さらに前記処理ガス供給口16Aに接続された第

1のガス出口162C、およびいずれも前記パージライン100aに接続された 第2および第3のガス出口162D, 162Eを有する。

図13Bは図13Aの弁体161Bを詳細に示す。

10

15

20

25

図13Bを参照するに、前記弁体161B上にはその外周上に第1および第2 の溝161Baおよび161Bbが形成されており、前記弁体161Bが回動す ることにより、前記溝161Ba,161Bbを介して前記ガス入り口162A, 162Bがガス出口162C~162Eに選択的に接続される。

例えば前記切替バルブ16Aが前記第1の状態にある場合、前記パージライン23aに接続されたガス入り口162Bが前記溝161Bbを介して前記ガス出口162Cに接続され、前記パージライン23a中のArガスが前記処理ガス供給口13Aを介して前記反応容器110中に供給される。この状態では、同時に前記処理ガス供給ライン16aに接続されガス入り口162Aが前記溝161Baを介して前記ガス出口162Dに接続され、前記ライン16a中の処理ガスが前記ガス出口162Dを介してこれに接続された前記パージライン100aに捨てられる。

同様に、前記切替バルブ16Bが前記第2の状態にある場合、前記弁体161Bは回動され、その結果前記ガス入り口162Bは前記溝161Bbを介して前記ガス出口162Eに接続され、その閣下前記パージライン23a中のArガスが前記ガス出口162Eからこれに接続された前記パージライン100aに捨てられる。一方、前記ガス入り口162Aは前記溝161Baを介して前記ガス出口162Cに接続され、前記ガス出口162Cから前記処理ガス供給口13Aを通って前記反応容器110中に導入される。

このような構成の切替バルブ160は、250° Cの温度で繰り返し行われる 切替動作に問題なく耐えることができる。また、前記切替バルブ160では、処理ガスの反応容器 110 中への供給が遮断されている場合でも、処理ガスの流れ がパージライン 100 へと切り替えられただけなので、原料容器 20 Aからの  $2rC1_4$ ガス等の原料ガスの圧力や流量が大きく変動することがない。

先にも説明したように、前記切替バルブ160は図2の切替バルブ16Aのみならず、他の切替バルブ16B,16Cにも適用可能である。

# [第5実施例]

5

10

図14は本発明の第5実施例による基板処理装置 $10_1$ の構成を示す。ただし図14中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。また先に図2, 3で説明した部分のうち、本実施例に関係ない部分の図示は、簡単のため省略する。

図14を参照するに、本実施例では前記処理ガス供給ライン16a,16cの適当な個所に容積を局所的に増大させた処理ガス蓄積部260a,260cをそれぞれ形成し、かかる処理ガス蓄積部にいったん処理ガスを蓄積する。かかる処理ガス蓄積部260a,260bを設けることにより、先に図5~9で説明した頻繁な処理ガスの切替、およびこれに伴う前記処理ガス供給ライン16a,16c中におけるコンダクタンスの変動が生じても、処理ガスの供給を安定して行うことが可能になる。

特に図14の構成では、前記処理ガス供給ライン16aにおいて、原料供給ライン16aに設けられた質量流量コントローラ18Aを前記制御装置10Aにより、前記切替バルブ16A~16Cの切替制御に同期して制御しているが、かかる構成により、前記処理ガス供給ライン16a中の処理ガス流量の変動が補償され、前記ライン16aを介した処理ガスの供給を安定化させることが可能である。

さらに図14の構成では、前記処理ガス供給ライン16cにおいて前記処理ガ 20 ス蓄積部260cに圧力計261cを設け、前記処理ガス蓄積部260cの圧力 を一定に維持している。かかる構成によっても、前記処理ガス供給ライン16c 中において生じたコンダクタンスの変動が効果的に補償される。

図14の構成において、前記処理ガス供給ライン16cに設けられた質量流量コントローラ18Cの制御を、ライン16aの質量流量コントローラ16aと同様に、制御装置10Aを使って行ってもよい。また、前記処理ガス供給ライン16aにおいて、前記処理ガス蓄積部260aに圧力計を設けてもよい。さらに、同様な構成を処理ガス供給ライン16bに設けることもできる。

# [第6実施例]



図15は、本発明の第6実施例による基板処理装置 $10_2$ の構成を示す。ただし図15中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。また先に図2, 3で説明した部分のうち、本実施例に関係ない部分の図示は、簡単のため省略する。

5 図15を参照するに、本実施例では前記原料容器20A,20Cにキャリアガスを供給するラインに質量流量コントローラ20a,20cがそれぞれ設けられ、さらに前記質量流量コントローラ20a,20cが前記制御装置10Aにより、切替バルブ16A~16Cおよびコンダクタンスバルブ15A,15Bの制御に同期して制御される。

10 より具体的には、前記質量流量コントローラ20 a は、前記切替バルブ16 Aが前記ライン16 a 中の処理ガスを前記処理ガス供給口13 A に供給する場合のみ流量を増加させるように制御される。同様に前記質量流量コントローラ20 c も前記切替バルブ16 C が前記ライン16 c 中の処理ガスを前記処理ガス供給口13 C に供給する場合のみ流量を増加させるように制御される。かかる切替バルブ16A,16 C の制御と同期した質量流量コントローラ20a,20 c の制御により、前記反応容器110中に供給されない場合に無駄になる処理ガスを節約することが可能になる。これに伴い、トラップ100に接続される徐害装置の負荷が軽減される。

この際、図14に示す質量流量コントローラ18C, 18Aの代わりに図15に示す音波センサ18C', 18A'を設置することにより、Arキャリア中の原料濃度を測定し、質量流量コントローラ20a, 20cにフィードバック制御することが有効である。

#### 「第7実施例]

20

25 図16は、本発明の第7実施例による基板処理装置102の構成を示す。ただし図16中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。また 先に図2,3で説明した部分のうち、本実施例に関係ない部分の図示は、簡単の ため省略する。

図16を参照するに、本実施例では、先の実施例と異なり前記原料容器20A

中に $ZrC1_2$ の代わりに図16に示すように金属Zrを格納し、これに $C1_2$ ガスをキャリアガスとして供給することにより $ZrC1_2$ ガスを発生させる。その際、前記 $C1_2$ キャリアガスの流量を、先の実施例と同様に前記制御装置10Aにより、前記処理ガス供給ライン16a中の $ZrC1_2$ ガスが前記処理容器11中に導入される場合にのみ増加するように制御する。

本実施例によっても、前記処理容器11中の反応容器110中に、前記処理ガス導入口13Aを介してZr C12等の塩化物処理ガスを供給することが可能である。

#### 10 [第8実施例]

5

15

20

25

図17は、本発明の第8実施例による処理容器11Aの構成を示す。ただし図 17中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

図17を参照するに、本実施例では図3の実施例の処理容器11において、前記被処理基板12に対向する位置のヒータ111Bを撤去し、その代わりに石英窓11Wを設ける。さらに前記石英窓11Wに沿って移動可能に紫外光源UVを設ける。

かかる構成では、前記石英窓11Wを介して前記紫外光源UVから紫外線を前記被処理基板12の表面に照射することにより、前記被処理基板12表面での成膜を促進することができる。その際、前記紫外光源UVを前記石英窓11Wに沿って移動させることにより、前記被処理基板12表面における露光量を一様に制御することができる。また、この光源として紫外光源の他に赤外線ランプを設けることにより、処理基板を均一に加熱することが可能になる。かかる構成は、特に形成した膜を600~1000℃の温度で短時間アニールする場合や、紫外光照射を行いながら膜形成後の熱処理を行う場合に有効である。このような工程は、被処理基板表面からハイドロカーボンやハロゲン等の不純物を除去するのに有効である。

#### [第9実施例]

図18A~18Dは、図2の基板処理装置10で使われる処理容器11の様々

な変形例を示す平面図である。

このうち図18Aは先に図1A,1Bで説明した構成に対応し、処理容器11中において平坦な処理ガス供給口13A,13Bが被処理基板12を挟んで対向するように設けられている。また、前記処理ガス供給口13Aの近傍に、前記処理ガス供給口13Bに対応する排気口14Bが、スリット状に、前記排気口14Bの長手方向が前記処理ガス供給口13Bから前記排気口14Bへの処理ガスの流れる方向に略直角になるように形成されている。同様に、前記処理ガス供給口13Aに対応する排気口14Aが、スリット状に、前記排気口14Aの長手方向が前記処理ガス供給口13Aから前記排気口14Aへの処理ガスの流れる方向に略直角になるように形成されている。

図18日の構成は先の図2,3の構成に対応し、図18日の構成に、第3の処理ガス供給口13Cを、前記第1の処理ガス供給口13日に重ねて形成している。図18Cは、他の基板処理装置と共にクラスタ型処理システムを構成するための基板処理室であり、互いに対向する処理ガス供給口13日、13日および排気口14日、14日が形成されており、さらに前記基板処理室の一部には被処理基板を出し入れするためのロードロック室11日/Dが形成されている。

図18Cの基板処理装置では、処理ガスを4種類使って、多成分系の高誘電体 20 膜を、1分子層ずつの積層により形成することが可能である。

図18Dは、図18Aの構成の処理室11において、互いに対向する処理ガス 供給口13A, 13Bおよび対応する排気口14A, 14Bに直交するように、 別の処理ガス供給口13Cおよびこれに対向する排気口14Cを設けた構成を示 す。

25 かかる構成によっても、前記被処理基板 12 上に 2 r S i  $O_4$ 等の高誘電体膜を、1 分子層ずつ積層することにより、形成することが可能である。

#### [第10実施例]

図19は、本発明の第10実施例による基板処理装置200の構成を示す。

5

10

15

20

25

図19を参照するに、前記基板処理装置200はA1よりなる外側処理容器201と石英ガラスよりなる内側処理容器202とを有し、前記内側処理容器202は、前記外側処理容器201中に画成され、前記外側処理容器201の一部を構成するカバープレート201Aにより覆われる凹部中に収められる。

前記内側容器202は、前記凹部内において前記外側処理容器201の底面を 覆う石英底板202Aと、前記凹部内において前記石英底板202Aを覆う石英 カバー202Bとよりなり、さらに前記外側処理容器の底部には、被処理基板W を保持したディスク状の基板保持台203が収められる円形の開口部201Dが 形成されている。前記基板保持台203中には、図示を省略する加熱機構が設け られている。

前記基板保持台203は前記外側処理容器201の下部に設けられた基板搬送部204により回動自在に、また同時に上下動自在に保持されている。前記基板保持台203は最上位のプロセス位置と最下位の基板出入位置との間を上下動可能に保持されており、前記プロセス位置は、前記保持台203上の被処理基板Wの表面が前記石英底板202Aの表面と略一致するように決定されている。

一方、前記基板出入位置は、前記基板搬送部204の側壁面に形成された基板搬入出開口部204Aに対応して設定されており、前記基板保持台203が前記基板出入位置まで下降した場合、前記基板搬入出口204Aから搬送アーム204Bが挿入され、リフタピン(図示せず)により基板保持台203表面から持ち上げられた被処理基板Wを保持して取り出し、次の工程に送る。また、前記搬送アーム204Bは、新たな被処理基板Wを、前記基板搬入出開口部204Aを介して前記基板搬送部204中に導入し、これを前記基板保持台203上に載置する。

前記新たな被処理基板Wを保持した基板保持台203は、軸受部205中に磁気シール205Aにより保持された回動軸205Bにより回動自在に、また上下動自在に保持されており、前記回動軸205Bが上下動する空間は、ベローズ206等の隔壁により密閉されている。その際、前記空間は図示を省略した排気口を介して前記内側容器202内部よりも高真空状態に排気され、前記内側容器202内で行われる基板処理プロセスへの汚染が回避される。

かかる差動排気を確実に行うため、前記基板保持台203には被処理基板Wを 囲むように石英ガラスよりなるガードリング203Aが設けられている。かかる ガードリング203Aは、前記基板保持台203と前記外側処理容器201中に 前記基板保持台を収容するように形成された前記開口部201Dの側壁面との間 のコンダクタンスを抑制し、これにより前記ベローズ206で画成された空間内 を高真空に排気した場合に前記内側処理容器202との間に差圧が確実に形成さ れる。

前記外側処理容器201の底部に形成された前記開口部201Dは、側壁面が 石英ライナー201dにより覆われており、前記石英ライナー201dはさらに 下方に延在して前記基板搬送部204の内壁を覆う。

10

15

20

25

前記外側処理容器 2 0 1 の底部には、前記開口部 2 0 1 Dの両側にそれぞれ排 気装置に接続された排気溝部 2 0 1 a および 2 0 1 b が形成されており、前記排 気溝部 2 0 1 a は導管 2 0 7 a およびコンダクタンスバルブ 2 0 7 A を介して、 また前記排気溝部 2 0 1 b は導管 2 0 7 b およびコンダクタンスバルブ 2 0 7 B を介して排気される。図 1 9 の状態では、前記コンダクタンスバルブ 2 0 7 A が 開状態に、また前記コンダクタンスバルブ 2 0 7 B が略閉状態に設定されている。 先の実施例と同様に、前記コンダクタンスバルブ 2 0 7 A 、2 0 7 B は、信頼性 の高い開閉状態を実現するために、閉状態といえども完全に閉鎖するのではなく 3 %程度の弁開度を残しておくのが好ましい。

前記排気溝部201aおよび201bは石英ガラスよりなるライナー208により覆われており、前記排気溝部201a,201bに対応してスリット状の開口部209A,209Bが前記石英底板202Aに形成される。図19の実施例では、かかるスリット状の開口部209A,209Bに、後で説明する整流板209が、前記内側処理容器202内部の排気を促進する目的で形成されている。

さらに前記内側処理容器 2 0 2 内には、後で詳細に説明する石英ガスノズル 2 1 0 Aおよび 2 1 0 Bが、それぞれ前記排気溝部 2 0 1 aおよび 2 0 1 bに、前記開口部 2 0 1 Aを隔てて対向するように設けられている。そこで前記ガスノズル 2 1 0 Aから導入された第1の処理ガスは、前記内側処理容器 2 0 2 内を前記被処理基板Wの表面に沿って流れ、対向する排気溝部 2 0 1 aから前記コンダク

タンスバルブ207Aを介して排気される。同様に前記ガスノズル210Bから 導入された第2の処理ガスは、前記内側処理容器202内を前記被処理基板Wの 表面に沿って流れ、対抗する排気溝部210bから前記コンダクタンスバルブ2 07Bを介して排気される。このように第1および第2の処理ガスを交互に前記 ガスノズル210Aから排気溝部201aへと、あるいは前記ガスノズル210 Bから排気溝部201bへと流すことにより、先に説明した原子層を基本単位と する膜形成が可能になる。

図20は、前記内側処理容器202を構成する石英底板202Aの構成を詳細に示す。

10 図20を参照するに、前記石英底板202Aには前記被処理基板Wに対応した 円形の開口部202aが形成されており、前記開口部202aの両側には、前記 排気溝部201a,201bに対応した開口部209Aおよび209Bが形成さ れている。さらに図20の例では、前記開口部209A,209Bに対応してス リットを有する整流板209が設けられている。また前記石英底板202Aには、 15 前記ガスノズル210Aに対応して開口部210aが、また前記ガスノズル21 0Bに対応して開口部210bが形成されている。前記石英底板202Aに前記 開口部210aあるいは210bを複数個形成することにより、前記内側処理容 器202内に前記ガスノズル210Aあるいは210Bを複数個設けることが可 能になる。

図21A~21Dは、前記整流板209の様々な例209 $_1$ ~209 $_4$ を示す。 図21Aを参照するに、整流板209 $_1$ には幅が一様なスリットが形成されており、前記コンダクタンスバルブ207Aに接続された導管207 $_1$ aが前記排気溝部201 $_1$ aあるいは201 $_1$ bにおいて前記スリットの両端部に接続されている。

20

25

図21Bの整流板209 $_2$ では、図21Aの整流板209 $_1$ においてスリットの中央部の幅が増大するように変形されており、スリットの全長にわたり一様な排気が実現される。

これに対し、図21 Cの整流板2093では図21 Aあるいは17Bのスリットの代わりに整流板209に開口部列が形成されており、前記開口部列の全長にわたり一様な排気が実現するように、開口部列中央部の開口部において径が増大さ

れている。また図21Dの整流板209₄では整流板中に同一径の開口部よりなる 開口部列が形成されており、開口部列中央部において開口部の数が増大されてい る。かかる構成によっても、前記開口部列の全長にわたり、一様な排気が実現す る。

5 図22は、図19の基板処理装置200におけるガスノズル210Bおよび対応する排気溝部201bの構成、および前記前記ガスノズル210Bから前記排気溝部201bへと流れる処理ガスAの流れを示す。同様な構成および状況は、ガスノズル210Aおよびこれに対応する排気溝部210aとの間にも成立する。

10 図 2 2 を参照するに、前記ガスノズル 2 1 0 B は図 2 0 の開口部 2 1 0 b に挿入される石英管 2 1 0 B<sub>1</sub>と、前記石英管 2 1 0 B<sub>2</sub>の先端に形成された石英管 リング 2 1 0 B<sub>2</sub>とよりなり、前記石英管 リング 2 1 0 B<sub>2</sub>の前記排気溝部 2 0 1 b に面する側には多数のノズル開口部が形成されている。

そこで、前記開口部 2 1 0 bから前記石英管 2 1 0  $B_1$ に導入された処理ガスは前記石英管リング 2 1 0  $B_2$ 中を流れ、前記ノズル開口部からシート状のガス流 Bとなって吐出される。

図19のコンダクタンスバルブ207Bが開かれている場合、ガス流Aは前記 石英底板202Aとほぼ同一面を形成する被処理基板Wの表面を流れ、前記整流 板209および排気溝部201b、さらに導管207bを介して排気される。

20 図23A~23Cは、前記石英管リング210B<sub>2</sub>に設けられ前記シート状のガ 、ス流Bを形成するノズル開口部の例を示す。

図23Aを参照するに前記ノズル閉口部は径が同一の複数の閉口部よりなる閉口部列よりなり、前記開口部列の中央部と両端部とで開口部のピッチを変化させることにより、所望のシート状のガス流を形成している。これに対し、図23Bの構成では前記ノズル開口部を構成する閉口部列中の閉口部の径を開口部列中央部と両端部とで変化させている。また図23Cの構成では、前記ノズル開口部をスリット状の開口部により構成し、スリット幅を中央部と周辺部とで変化させている。

25

また、前記ガスノズル210Bとしては図24に示すように、石英管210B1

5

15

の先端部に両端が閉じた別の石英管  $210B_3$ を設け、前記別の石英管  $210B_3$  の内部を拡散板  $210B_4$ により、ガス導入室  $210B_5$ とガス吐出室  $210B_6$ とに仕切り、ガス吐出室  $210B_6$ にノズル開口部  $210b_6$ を設けた構成を使うことも可能である。

図19の基板処理装置200では、前記基板保持台203が上下に移動可能であるため前記内側処理容器202中において前記被処理基板W表面の位置を最適化することにより、前記内側処理容器202中に前記石英底板202Aに沿った処理ガスのラミナフローを形成することが可能である。

図25A, 25Bおよび図26は、基板処理装置200の排気系の構成例を示 10 す。

図25Aの例では、前記排気溝部201aの両端部に結合された導管207a の各々にコンダクタンスバルブ207Aが設けられ、同様に排気溝部201bの 両端部に結合された導管207bの各々にはコンダクタンスバルブ207Bが設けられている。前記一対のコンダクタンスバルブ207Aは同時に同一の弁開度で駆動され、同様に前記一対のコンダクタンスバルブ207Bも同時に同一の弁開度で駆動される。

図25Aの構成では、コンダクタンスバルブ207Aおよび207Bを排気溝部201aあるいは201bの直近に設けることが可能であり、基板処理装置200におけるガス切替動作の際の応答性が向上する。

20 これに対し、図25Bの構成では、前記排気溝部201aの両端部に結合される導管207aを単一のコンダクタンスバルブ207Aに共通接続している。同様に、図25Bの構成では排気溝部201bにおいても排気溝部201aの両端部に結合される一対の導管207bを単一のコンダクタンスバルブ207Bに共通接続している。かかる構成では、コンダクタンスバルブと排気溝部との距離が長くなるため、ガス切替動作の際の応答性はやや低下するが、コンダクタンスバルブの数を減らすことが可能で、基板処理装置200の構成が簡素化される。

図26の構成では、前記排気溝部201bの排気構成は図25Bと同様であるが、排気溝部201aが中央部において単一の導管207aおよび単一のコンダクタンスパルブ207Aを介して排気されている。かかる構成によれば、二つの

コンダクタンスバルブを使って内側処理容器202内部のガス切替を迅速に行う ことが可能である。

図27は、前記基板処理装置200の基板搬送部204の構成を示す。

図27を参照するに、前記外側容器201の底部から前記基板搬送部204へと延在する石英スリーブ201dの一部には、基板搬送路を囲んで基板搬入出開口部204Aへと延在する延在部201eが形成されており、前記被処理基板Wは前記延在部201e中を通って搬入され、また搬出される。さらにこのために前記延在部201e中には先に図19で説明した搬送アーム204Bが挿入される。前記アーム204Bにより搬入された被処理基板Wは保持台203ごと上方に持ち上げられ、前記被処理基板Wは先に説明した、石英底板202Aの表面と被処理基板Wの表面が略一致する処理位置に移動される。この処理位置は、必要に応じて上下に変化させることが可能である。

10

20

25

図19の基板処理装置200では、前記延在部201eは図27に示すように一対の導管207bの間に形成されている。

15 図19の基板処理装置200では、基板処理工程の間、前記被処理基板Wは前 記保持台203と共に回転される。かかる回転機構を設けることにより、前記被 処理基板表面に、非常に均一な膜厚あるいは組成の膜を形成することが可能にな る。

図 2 8 は前記基板処理装置 2 0 0 を使ってS i 基板上にH f  $O_2$  - A  $I_2O_3$ 系 の高誘電体膜を形成した場合の、膜中のH f およびA l 濃度分布を示す。ただし図 2 8 の実験では、図 2 の基板処理装置 1 0 と同様にガスノズル 2 1 0 B に隣接して別のガスノズル 2 1 0 C を設け、図 2 の場合と同様なガス供給系を使い、図 7  $\sim$  9 のフローチャートに従ってH f C  $I_4$ ガス、 $I_2O$ ガス、A  $I_1$  (C  $I_3$ )  $I_3$   $I_3$  と  $I_4O$   $I_3$   $I_4$   $I_4$   $I_5$   $I_5$   $I_6$   $I_6$   $I_7$   $I_8$   $I_8$ 

図28を参照するに、図19の基板処理装置200において被処理基板Wを回転させなかった場合には基板中央に向ってHf濃度が増大するのに対し、被処理基板Wを回転させた場合にはかかる組成の不均一が効果的に平均化され、ほぼ均一な組成プロファイルが得られることがわかる。同様な効果は、図2の基板処理装置10においても得られる。

図19の基板処理装置200では、図2に示したのと同様なガス供給系が使われるが、特に図15のバルブ16Aあるいは16Cに対応して供給されるガスの音速を測定する音波センサ18C',18A'を設けることにより、供給される処理ガスの実際の分圧を検出することが可能である。このような実際のガス濃度を積分することにより、処理容器中に供給された処理ガスのモル数を算出することが可能で、このため図5あるいは図7~9の処理シーケンスを、処理ガスの供給時間ではなくて供給モル数に応じて正確に、時間の無駄なく制御することが可能になる。

先にも説明したように、基板処理装置10あるいは基板処理装置200を含む、 図1A, 1Bに基本原理を示す本発明の基板処理装置では、図1Aの工程において処理容器1中に処理ガス供給口3Aから処理ガスAを導入した後、図1Bの工程において処理ガス供給口3Bからパージガスあるいは処理ガスBを導入した場合、処理容器1中に残留している処理ガスAはパージガスあるいは処理ガスBの流れに乗って排気口4Bより速やかに排出され、前記処理容器1内における処理ガスAの残留濃度は急激に低下する。同様に、図1Bの工程において処理容器1中に処理ガス供給口3Bから処理ガスBを導入した後、図1Aの工程に戻って処理ガス供給口3Aからパージガスあるいは処理ガスAを導入した場合、処理容器1中に残留している処理ガスBはパージガスあるいは処理ガスAの流れに乗って排気口4Aより速やかに排出され、前記処理容器1内における処理ガスBの残留

これに対し、処理ガス導入口3Bおよびこれに対応する排気口4Bを省略した構成の基板処理装置では、処理ガス導入口3Aから導入される処理ガスAをパージガスあるいは処理ガスBに切替えても処理ガスAが前記処理容器1中に残留しやすく、残留処理ガスAの濃度が処理ガスBによる処理に十分な程度まで減少するのに長い時間を要する。

25

図29は、図19の基板処理装置200において、ガスノズル210Aおよび 210Bから間のパージ工程を挟みながら交互にTMAガスと $H_2O$ ガスとを供給することにより $A1_2O_3$ 膜の原子層成長を行った場合に得られる1サイクル当りの膜厚とパージ時間との関係を示す。図29中には、同時に図19の基板ン処

理装置 200 においてガスノズル 210 Aおよび対応する排気溝部 201 a のみを使って同様な  $A1_2O_3$  膜の原子層成長を行った場合の 1 サイクル当りの膜厚とパージ時間との関係を示す。

図29よりわかるように、ガスノズル210Aおよび210Bを交互に使って A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を成長させた場合には、パージ時間を0.1秒程度まで減少させても 1サイクル当り形成される膜厚はほとんど変化しておらず、先のサイクルで使われた処理ガスが次のサイクルまでに処理容器202内から実質的に完全にパージ されていることを示している。

これに対し、ガスノズル210Aと排気溝部210aとのみを使った場合には、10 パージ時間を0.1秒程度まで短縮すると1サイクル当り形成される膜厚は2倍に増大しており、処理容器202内に先の工程の処理ガスが残留していることを示している。

図29の結果は、場合によっては、図5あるいは図7~図9の制御シーケンス においてパージ工程を省略することも可能であることを示唆している。

15 このように、本発明の基板処理装置は、被処理基板を処理ガスAおよびBで交 互に処理する場合にサイクル時間を短縮することが可能な利点を有する。

# [第11実施例]

20

図30は、本発明の第11実施例による基板処理装置300の構成を示す。ただし図30中、先に説明した部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

図30を参照するに、基板処理装置300は先の基板処理装置200と同様な構成を有するが、ガスノズル210Bが撤去され、代わりにリモートプラズマ源310が前記外側処理容器201の側壁面上に、前記排気溝部201bに前記被処理基板Wを隔てて対向するように設けられている。

25 前記リモートプラズマ源310はライン312AからHe,Ne,Ar,Kr,Xeなどの不活性ガスが供給され、電極311に供給されたマイクロ波により前記不活性ガス中にプラズマを形成する。さらに前記リモートプラズマ源310には $O_2$ や $N_2$ などの処理ガスが供給され、供給された処理ガスをプラズマ活性化することによりラジカルを形成する。このようにして形成されたラジカルは、不活

性ガスのガス流に乗って前記被処理基板Wの表面を前記排気溝部201bへと流れ、前記被処理基板Wの表面に吸着していた処理ガス分子を窒化あるいは酸化、あるいは酸窒化処理する。

このように、本実施例の基板処理装置によれば、酸化膜のみならず、窒化膜あるいは酸窒化膜を原子層成長により形成することが可能になる。

本実施例において、プラズマ源はリモートプラズマ発生装置に限定されるものではなく、ICPプラズマ源あるいはECRプラズマ源など、他の公知のプラズマ源を使うことも可能である。

以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実 10 施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において、様々 な変形・変更が可能である。

# 産業上の利用可能性

記第1の処理ガス分子と反応させた後、前記第2の排出口より排出する工程により、前記被処理基板上に、高誘電体膜を1分子層ずつ積層しながら形成することが可能になる。

## 請求の範囲

## 1. 処理容器と、

前記処理容器中に、前記被処理基板を保持可能に設けられた基板保持台と、

5 前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成され、前記基板保持台上の 前記被処理基板表面に第1の処理ガスを、前記第1の処理ガスが前記被処理基板 表面に沿って、前記第1の側から前記第1の側に対向する第2の側に向かって流 れるように供給する第1の処理ガス供給部と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成された第1の排気口と、 前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成され、前記基板保持台 上の前記被処理基板表面に第2の処理ガスを、前記第2の処理ガスが前記被処理 基板表面に沿って、前記第2の側から前記第1の側に向かって流れるように供給 する第2の処理ガス供給部と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第1の側に形成された第2排気口を備 15 えた基板処理装置。

2. 前記処理容器は、外側容器と、前記外側容器内部に設けられた内側容器 とよりなり、前記基板保持台は、前記内側容器内に設けられている請求項1記載 の基板処理装置。

20

- 3. 前記基板保持台は上下動自在に設けられており、前記内側容器は前記基板保持台に上下動経路に沿って、前記上下動経路を囲むように延在する延在部を含む請求項2記載の基板処理装置。
- 25 4. 前記基板保持台の最高位置において前記被処理基板の表面が前記内側処 理容器の底面と実質的に一致する請求項3記載の基板処理装置。
  - 5. 前記保持台の周囲には、前記被処理基板の外周縁を囲むようにガードリング部材が設けられ、前記ガードリング部材は前記内側容器延在部の内周に対応

した外周を有し、前記内周と前記外周との間に実質的に一定の幅の隙間が形成される請求項3記載の基板処理装置。

- 6. さらに前記外側処理容器と前記内側処理容器との間の空間が、前記内側 5 処理容器とは独立に排気される請求項2記載の基板処理装置。
  - 7. 前記内側容器は石英よりなる請求項2記載の基板処理装置。
- 8. 前記内側容器は平坦な石英プレートよりなる底部と、前記底部上に、前 10 記底部を覆うように設けられた石英カバーとよりなり、前記保持台上の被処理基 板は前記石英プレート中に形成された開口部において露出され、前記露出された 被処理基板表面は、前記石英プレート表面と実質的に一致する平面を形成する請 求項2記載の基板処理装置。
- 15 9. 前記内側容器と前記外側容器との間の空間には、加熱機構が設けられて いる請求項2記載の基板処理装置。
  - 10. 前記基板保持台は加熱機構を備えた請求項1記載の基板処理装置。
- 20 11. さらに前記基板保持台を回動させる回動機構を備えた請求項1記載の 基板処理装置。
  - 12. 前記回動機構は、前記基板保持台を保持するシャフトと、前記シャフトを回動自在に保持する磁気シールとよりなり、前記磁気シールは前記シャフトをベローズにより囲まれた空間内を上下自在に保持し、前記空間は、前記内側容器内部よりも高真空状態に減圧される請求項11記載の基板処理装置。

25

13. 前記第1の排気口は、前記第1の処理ガスの流れ方向に略直交する方向に延在する第1のスリットよりなり、前記第2の排気口は、前記第2の処理ガ

スの流れ方向に略直交する方向に延在する第2のスリットよりなる請求項1記載の基板処理装置。

14. 前記第1の排気口は、前記第1の処理ガスの流れ方向に略直交する方向に延在する第1のスリットよりなり、前記第2の排気口は、前記第2の処理ガスの流れ方向に略直交する方向に延在しる第2のスリットよりなり、前記処理容器の排気は、前記第1および第2の処理ガスの流れ方向および前記第1および第2のスリットの延在方向に略直交する方向になされることを特徴とする請求項1記載の基板処理装置。

10

5

- 15. 前記第1および第2のスリットは、実質的に一定のスリット幅を有する請求項13記載の基板処理装置。
- 16. 前記第1および第2のスリットの各々は、スリット幅が中央部と両端 15 部とで変化する請求項13記載の基板処理装置。
  - 17. 前記第1および第2のスリットの各々はカバープレートで覆われ、前記カバープレート中には、前記スリットの延在方向に沿って複数の開口部が形成されている請求項13記載の基板処理装置。

- 18. 前記複数の開口部は、前記スリットの中央部と両端部で大きさが変化する請求項17記載の基板処理装置。
- 19. 前記カバープレート中において、前記複数の開口部の密度が、前記ス リットの中央部と両端部で変化する請求項17記載の基板処理装置。
  - 20. 前記第1の処理ガス供給部は、前記第1の処理ガスを滞留させる第1の滞留部と、前記第1の滞留部上に前記第1の処理ガスの流れ方向に略直交する方向に延在するように形成された偏平なスリットよりなる第1の吐出口を有し、

前記第2の処理ガス供給部は、前記第2の処理ガスを滞留させる第2の滞留部と、前記第2の滞留部上に前記第2の処理ガスの流れ方向に略直交する方向に延在するように形成された偏平なスリットよりなる第2の吐出口を有する請求項1記載の基板処理装置。

5

- 21. 前記第1および第2の吐出口は、中央部と両端部とで異なるスリット幅を有する請求項20記載の基板処理装置。
- 22. 前記第1および第2の吐出口の各々には複数の開口部を有する拡散板 10 が設けられ、前記複数の開口部は前記拡散板の中央部と両端部とで大きさが異な る請求項2記載の基板処理装置。
  - 23. 前記第1および第2の吐出口の各々には複数の開口部を有する拡散板が設けられ、前記複数の開口部の密度が前記拡散板の中央部と両端部とで異なる請求項20記載の基板処理装置。
  - 24. 前記外部容器と前記内部容器との間の空間は、前記内部容器内部よりもより高真空に減圧される請求項2記載の基板処理装置。
- 25. 前記第1の処理ガス供給部は前記第1の処理ガスを第1の原料容器から第1の原料切替弁を介して供給され、前記第2の処理ガス供給部は前記第2の処理ガスを第2の原料容器から第2の原料切替弁を介して供給され、前記第1の排気口および前記第2の排気口はそれぞれ第1および第2の排気量調整弁機構を介して排気装置に接続される請求項1記載の基板処理装置。

25

15

26. 前記第1の排気口は前記第1の処理ガスの流れ方向に略直交する方向 に延在する第1のスリットよりなり、前記第2の排気口は前記第2の処理ガスの 流れ方向に略直交する方向に延在する第2のスリットよりなり、前記第1の排気 量調整弁機構は、前記第1のスリットの両端部に結合され、同時に実質的に同一

の開度に駆動される一対の排気量調整弁よりなり、前記第2の排気量調整弁機構は、前記第2のスリットの両端部に結合され、同時に実質的に同一の開度に駆動される一対の排気量調整弁よりなる請求項25記載の基板処理装置。

5 27. 前記第1の排気口は前記第1の処理ガスの流れ方向に略直交する方向 に延在する第1のスリットよりなり、前記第2の排気口は前記第2の処理ガスの 流れ方向に略直交する方向に延在する第2のスリットよりなり、前記第1の排気 量調整弁機構は、前記第1のスリットの両端部に、ダクトを介して共通接続され る請求項25記載の基板処理装置。

- 28. 前記第2の排気量調整弁機構は、前記第2のスリットの両端部に、ダクトを介して共通接続される請求項27記載の基板処理装置。
- 29. 前記保持台は、最上位の処理位置と最下位の基板出入位置との間を上 下自在に設けられており、前記被処理基板は、前記第1の排気量調整弁機構を構 成する前記一対の排気量調整弁の間の空間を通る基板搬送路を通って、前記処理 容器に対して出し入れされる請求項26記載の基板処理装置。
- 30. さらに前記基板処理装置は、前記第1,第2の原料切替弁を制御する 制御装置を備え、前記制御装置は前記第1,第2の原料切替弁を、前記第1の処理ガス供給部が前記第1の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合に前記第2 の処理ガス供給部による前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されるように、また前記第2の処理ガス供給部が前記第2の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合に前記第1の処理ガス供給部による前記第1の処理ガスの前 記処理容器中への導入が遮断されるように制御する請求項25記載の基板処理装置。
  - 31. 前記制御装置は、前記第1の処理ガス供給部が前記第1の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合に前記第1の排気量調整弁機構の開弁度を前記第

2の排気量調整弁機構の開弁度よりも増大させ、前記第2の処理ガス供給部が前記第2の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合に前記第2の排気量調整弁機構の開弁度を前記第1の排気量調整弁機構の開弁度よりも増大させる請求項30記載の基板処理装置。

5

32. 前記第1の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合、前記第2の排 気量調整弁機構の開弁度は3%あるいはそれ以下に設定され、前記第2の処理ガ スを前記処理容器中に導入する場合、前記第1の排気量調整弁機構の開弁度は 3%あるいはそれ以下に設定される請求項31記載の基板処理装置。

10

- 33. 前記第1の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合、前記第2の排 気量調整弁機構が閉鎖され、前記第2の処理ガスを前記処理容器中に導入する場 合、前記第1の排気量調整弁機構が閉鎖される請求項31記載の基板処理装置。
- 15 34. 前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断され、かつ前記 第2の処理ガスが前記処理容器中に導入される以前であり、しかも前記第2の処 理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されている状態において、前記第1の排 気量調整弁機構および前記第2の排気量調整弁機構を、それぞれ最大の開度ある いは十分な排気量が得られる開度に設定する工程を設けたことを特徴とする請求 20 項31記載の基板処理装置。
  - 35. 前記第1の処理ガス供給部は、前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断された状態で、前記処理容器中に不活性ガスを導入し、前記第2の処理ガス供給部は、前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断された状態で、前記処理容器中に不活性ガスを導入する請求項1記載の基板処理装置。
  - 36. 前記第1の原料切替弁は第1の不活性ガスラインと第1の排気ライン に接続されており、前記第2の原料切替弁は第2の不活性ガスラインと第2の排 気ラインに接続されており、前記第1の原料切替弁は、前記第1の処理ガスを前

記処理容器中に導入している状態で前記第1の不活性ガスライン中の不活性ガスを前記第1の排気ラインに流し、前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されている状態で、前記第1の処理ガスを前記第1の排気ラインに流し、前記第1の不活性ガスライン中の不活性ガスを前記処理容器中に導入し、前記第2の原料切替弁は、前記第2の処理ガスを前記処理容器中に導入している状態で前記第2の不活性ガスライン中の不活性ガスを前記第2の排気ラインに流し、前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されている状態で、前記第2の処理ガスを前記第2の排気ラインに流し、前記第2の処理ガスを前記第2の排気ラインに流し、前記第2の不活性ガスライン中の不活性ガスを前記処理容器中に導入する請求項25記載の基板処理装置。

10

- 37. 前記第1の原料切替弁により前記第1の不活性ガスを前記処理容器中に導入しており、かつ前記第2の原料切替弁により前記第2の不活性ガスを前記処理容器中に導入している状態において、前記第1および第2の排気量調整弁機構を最大の開度、もしくは十分に高い排気が達成できるか開度に設定する工程を設けることを特徴とする請求項25記載の基板処理装置。
- 38. 前記第1の原料容器は、反応ガスを供給されることにより前記第1の 処理ガスを発生させる請求項30記載の基板処理装置。
- 20 39. 前記第1の原料容器と前記第1の切替弁との間には、前記第1の処理 ガスが前記処理容器中に供給されている状態で、前記第1の処理ガスの前記処理 容器中への導入が遮断されている状態よりも前記第1の処理ガスの流量を増大さ せる流量制御部が設けられた請求項30記載の基板処理装置。
- 25 40. 前記第1の原料容器と前記第1の切替弁との間には、前記第1の処理 ガスを一時的に蓄積する空間が設けられた請求項25記載の基板処理装置。
  - 41. 前記空間には圧力計が設けられ、前記空間中には前記第1の処理ガスが所定の圧力で蓄積される請求項40記載の基板処理装置。

42. 前記第1の原料容器と前記空間との間には質量流量コントローラが設けられ、前記空間中には前記第1の処理ガスが、前記質量流量コントローラで検出した流量に基づいて、所定の積算流量に対応する量で蓄積される請求項40記載の基板処理装置。

43. 前記処理容器は平坦な形状を有し、前記第1および第2の処理ガス供給部は、それぞれ前記第1および第2の処理ガスを、前記被処理基板の主面に平行なシート状の流れとして供給する請求項1記載の基板処理装置。

10

- 44. 前記処理容器は平坦な形状を有し、かつ、前記被処理基板の主面に平 行なシート状のガスの流れる上面と底面との距離が可変である請求項1記載の基 板処理装置。
- 15 45. 前記処理容器は平坦な形状を有し、かつ、前記被処理基板の主面に平 行なシート状のガスの流れる上面と底面との距離は、前記被処理基板が搬送され た後、短く設定される請求項1記載の基板処理装置。
- 46. 前記第1および第2の排気口は、それぞれ前記第1および第2の処理 20 ガスの流れ方向に略直交する方向に延在するスリット状の開口部よりなる請求項 1記載の基板処理装置。
  - 47. 前記第1および第2の処理ガスは、不活性ガスとの混合ガスである請求項1記載の基板処理装置。

25

48. さらに前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成され、前記基板保持台上の前記被処理基板表面に第3の処理ガスを、前記第3の処理ガスが前記被処理基板表面に沿って、前記第2の側に向かって流れるように供給する第3の処理ガス供給部を設けた請求項1記載の基板処理装置。

49. 前記第3の処理ガス供給部は前記第3の処理ガスを第3の原料容器から第3の原料切替弁を介して供給され、前記制御装置は、前記第1,第2および第3の原料切替弁を、前記第1の処理ガス供給部が前記第1の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合に前記第2の処理ガス供給部による前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入および前記第3の処理ガス供給部による前記第3の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されるように、また前記第2の処理ガス供給部による前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入および前記第3の処理ガス供給部による前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入および前記第3の処理ガス供給部による前記第3の処理ガス供給部による前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されるように、さらに前記第3の処理ガス供給部による前記第1の処理ガスの前記処理容器中への導入および前記第2の処理ガス供給部による前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入および前記第2の処理ガス供給部による前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入および前記第2の処理ガス供給部による前記第2の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されるように制御する請求項48記載の基板処理装置。

50. 前記制御装置は、前記第3の処理ガス供給部が前記第1の処理ガスを前記処理容器中に導入する場合に前記第1の排気量調整弁の開弁度を前記第2の排気量調整弁の開弁度よりも増大させる請求項48記載の基板処理装置。

20

10

- 51. 前記第3の処理ガス供給部は、前記第3の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断された状態で、前記処理容器中に不活性ガスを導入する請求項4 8記載の基板処理装置。
- 25 52. 前記第3の処理ガス供給部は、前記第3の処理ガスを、前記第1の側から前記第2の側に、前記被処理基板主面に平行なシート状の流れとして供給する請求項48記載の基板処理装置。
  - 53. 前記第3の原料切替弁は第3の不活性ガスラインと第3の排気ライン

に接続されており、前記第3の原料切替弁は、前記第3の処理ガスを前記処理容器中に導入している状態で前記第3の不活性ガスライン中の不活性ガスを前記第3の排気ラインに流し、前記第3の処理ガスの前記処理容器中への導入が遮断されている状態で、前記第3の処理ガスを前記第3の排気ラインに流し、前記第3の不活性ガスライン中の不活性ガスを前記処理容器中に導入する請求項48記載の基板処理装置。

54. 前記第3の処理ガスは、不活性ガスとの混合ガスである請求項48記載の基板処理装置。

10

15

- 55. さらに 前記処理容器中、前記基板保持台の第3の側に形成され、前記基板保持台上の前記被処理基板表面に第3の処理ガスを、前記第3の処理ガスが前記被処理基板表面に沿って、前記第3の側から反対側の第4の側に向かって流れるように供給する第3の処理ガス供給部と、前記処理容器中、前記基板保持台の前記第4の側に形成された第4の排気口とを形成した請求項1記載の基板処理装置。
- 56. さらに前記処理容器中、前記基板保持台の前記第4の側に形成され、前記基板保持台上の前記被処理基板表面に第4の処理ガスを、前記第4の処理ガスが前記被処理基板表面に沿って、前記第4の側から前記第3の側に向かって流れるように供給する第4の処理ガス供給部と、前記処理容器中、前記基板保持台の前記第3の側に形成された第4の排気口を備えた請求項55記載の基板処理装置。
- 25 57. 前記第1の処理ガスは成膜ガスであり、前記第2の処理ガスは酸化処理ガスである請求項1記載の基板処理装置。
  - 58. 前記第1の処理ガスは、 $ZrCl_4$ と、 $ZrBr_4$ と、 $Zr(I-OC_8H_7)_4$ と、 $Zr(n-OC_4H_9)_4$ と、 $Zr(t-OC_4H_9)_4$ と、 $Zr(AcAc)_8$

4と、Zr (DPM) 4と、Zr (O-iPr) (DPM) 3と、Zr (HFA) 4と、 Zr (BH<sub>4</sub>) <sub>4</sub>と、Zr (N (CH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>) <sub>4</sub>と、Zr (N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) <sub>2</sub>) <sub>4</sub>とよりなる 群より選ばれるか、もしくは( $C_2H_5$ ) $_2A$ 1  $N_3$ と、( $C_2H_5$ )  $_2A$ 1 B r と、( $C_2$  $H_5$ )  $_2$ AlClと、 $(C_2H_5)$   $_2$ AlIと、 $(I-C_4H_9)$  AlHと、 $(CH_3)$   $_2$ Al  $NH_2$ E.  $(CH_3)_2AlCl$ E.  $(CH_3)_2AlH$ E.  $(CH_3)_2AlH$ :  $N(CH_3)_2AlH$ H<sub>3</sub>) C l<sub>2</sub> $\succeq$ , A l (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)  $_8$  $\succeq$ , A l (I - C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) A l  $\succeq$ , A l (I - O C<sub>4</sub> H<sub>9</sub>) <sub>3</sub>A 1 C 1<sub>3</sub> Ł, A 1 (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub> Ł, A 1 H<sub>3</sub>: N (CH<sub>3</sub>) <sub>3</sub> Ł, A 1 (A c A c) 32, A1 (DPM) 32, A1 (HFA) 32, A1 (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 32, A1 (I  $-C_4H_9$ ) 32. A1 (I-OC3H7) 32. A1 (OCH3) 32. A1 (n-OC4 10 H<sub>9</sub>)  $_3$ と、Al  $(n-OC_3H_7)$   $_3$ と、Al  $(sec-OC_4H_9)$   $_3$ と、Al  $(t-C_3H_9)$ OC4H9) 3と、AlBr3とよりなる群から選ばれるか、もしくはY(AcAc) 3と、Y (DPM) 3と、Y (O-iPr) (DPM) 2と、Y (HFA) 3と、Cp3 Yとよりなる群から選ばれるか、もしくはHfCl4と、HfBr4と、Hf(A cAc) 42, Hf (DPM) 42, Hf (O-iPr) (DPM) 32, Hf (H 15 FA) 4と、Hf [N (C2H5) 2] 4と、Hf [N (CH3) 2] 4とよりなる群から 選ばれるか、 $TiCl_4$ と、 $TiBr_4$ と、 $TiI_4$ と、 $Ti(I-OCH_3)_4$ と、 Ti  $(OC_2H_5)$  42, Ti  $(I-OC_3H_7)$  42, Ti  $(n-OC_3H_7)$  42, Ti  $(n-OC_4H_9)_4$   $\geq$ ,  $Ti(AcAc)_4$   $\geq$ ,  $Ti(AcAc)_2$   $\leq$   $l_2$   $\geq$ ,  $Ti(D)_4$ PM) 42. Ti (DPM) 2C122. Ti (O-iPr) (DPM) 32. Ti (H 20 FA) 2C 12とよりなる群から選ばれるか、もしくはLaBr3と、LaI3と、L a (OCH3)  $_3$ と、La (OC $_2$ H $_5$ )  $_3$ と、La (I $_2$ OC $_3$ H $_7$ )  $_2$ と、Cp $_3$ Laと、 MeCp3Laと、La (DMP) 3と、La (HFA) 3と、La (AcAc) 3 と、Cp (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>) Tiと、Cp<sub>2</sub>Ti [N (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>と、Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>と、(C 2H<sub>5</sub>) Ti (N<sub>3</sub>) 2と、Ti [N (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) 2] 4と、Ti [N (CH<sub>3</sub>) 2] 4とより 25 なる群から選ばれ、前記第2の処理ガスは、酸素ラジカル原子と、酸素ラジカル 分子と、 $O_3$ と、 $N_2$ Oと、 $H_2$ O<sub>2</sub>と、 $H_2$ Oと $D_2$ Oとよりなる群から選ばれる請求 項1記載の基板処理装置。

59. 前記第3の処理ガスは成膜ガスである請求項48記載の基板処理装置。

60. 前記第3の処理ガスは前記第1の処理ガスと異なり、H2Si [N(C  $[H_3]_2$ ] 22,  $[C_2H_5]_2$ S i  $[H_2]_2$ ,  $[C_3]_2$ S i  $[C_2]_2$ ,  $[C_3]_2$ S i  $[C_2]_2$  $H_5$ ) <sub>2</sub>E, (CH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>S i (OCH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>E, (CH<sub>3</sub>) <sub>2</sub>S i H<sub>2</sub>E, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>S i (OC  $_{2}H_{5})$   $_{3}$   $\underset{}{\triangleright}$   $_{3}$   $\underset{}{\triangleright}$   $_{4}$   $\underset{}{\triangleright}$   $_{5}$   $\underset{}{\mid}$   $\underset{}$  $(C_6H_5)$  SiC1<sub>2</sub> $\succeq$ , CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> $\succeq$ , CH<sub>3</sub>SiC1<sub>3</sub> $\succeq$ , CH<sub>3</sub>Si (OC<sub>2</sub>  $H_5$ )  $_3$ <math> L,  $CH_3$ <math> S I  $(OCH_3)$   $_3$ <math> L,  $C_6H_5$ <math> S I (C1)  $(OC_2H_5)$   $_2$ <math> L,  $C_6H_5$ Si  $(OC_2H_5)_3$  \( \lambda,  $(C_2H_5)_4$  Si \( \lambda, \text{Si} \) [N  $(CH_3)_2$ ]  $_4$  \( \lambda, \text{Si} \) (CH3)  $_4$ Ł, Si  $(C_2H_5)_3H$ Ł,  $(C_2H_5)_3$ Si $N_3$ Ł,  $(CH_3)_3$ SiClŁ,  $(CH_3)_3$  $_3$ SiOC $_2$ H $_5$ E $_4$ , (CH $_3$ )  $_3$ SiOCH $_3$ E $_4$ , (CH $_3$ )  $_3$ SiHE $_4$ , (CH $_3$ )  $_3$ SiN  $_3$ E、(CH<sub>3</sub>)  $_3$  (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>) S i E、S i H [N (CH<sub>3</sub>)  $_2$ ]  $_3$ E、S i H [N (CH 3) 2] 32, Si (CH3COO) 42, Si (OCH3) 42, Si (OC2H5) 42,  $Si(I-OC_3H_7)$  42.  $Si(t-OC_4H_9)$  42.  $Si(n-OC_4H_9)$  42. Si  $(OC_2H_5)$  <sub>3</sub>F \(\text{L}\), HSi  $(OC_2H_5)$  <sub>3</sub>\(\text{L}\), Si  $(I-OC_3H_7)$  <sub>3</sub>F \(\text{L}\), S 15 i (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>F & HS i (OCH<sub>3</sub>) <sub>3</sub>& H<sub>2</sub>S i C l<sub>2</sub>& S i<sub>2</sub>C l<sub>6</sub>& S i<sub>2</sub>F<sub>6</sub>Ł, SiF<sub>4</sub>Ł, SiCl<sub>4</sub>Ł, SiBr<sub>4</sub>Ł, HSiCl<sub>3</sub>Ł, SiCl<sub>3</sub>F と、Si₃H&と、SiH₂Cl₂、SiH₂Cl₂と、Si(C₂H₅)₂Cl₂とよりな る群から選ばれるか、もしくは  $(C_2H_5)_2A_1N_3$ と、 $(C_2H_5)_2A_1B_1$ と、 $(C_2H_5)_2A_1B_1$ と、 $(C_2H_5)_2A_1B_1$  $_{2}H_{5})$   $_{2}A$   $_{1}C$   $_{1}E$ ,  $(C_{2}H_{5})$   $_{2}A$   $_{1}I$   $_{2}E$ ,  $(I-C_{4}H_{9})$   $_{3}A$   $_{1}H$   $_{2}E$ ,  $(CH_{3})$   $_{2}A$   $_{1}E$ 20  $NH_2 \succeq (CH_3)_2 A 1 C 1 \succeq (CH_3)_2 A 1 H \succeq (CH_3)_2 A 1 H : N (CH_3)_2 A 1 H = N (CH_3)$ 3)  ${}_{2}C_{2}H_{5} \succeq A \mid H_{3} : N (CH_{3}) {}_{2}C_{2}H_{5} \succeq A \mid (C_{2}H_{5}) \mid C \mid_{2} \vdash A \mid (C_{$  $H_3$ )  $C_{12}$  L,  $A_1$   $(C_{2}H_{5})_{3}$  L,  $A_1$   $(I-C_{4}H_{9})_{3}$   $A_1$  L,  $A_1$   $(I-OC_{4}$ H<sub>9</sub>)  $_3$ A  $_1$  C  $_1$   $_3$   $_4$   $_5$  A  $_1$  (CH<sub>3</sub>)  $_3$   $_4$   $_5$  A  $_1$  (A  $_5$  A  $_1$  (A  $_5$  A  $_1$  CH<sub>3</sub>)  $_3$   $_4$   $_5$  A  $_1$  (A  $_5$  A  $_1$  CH<sub>3</sub>) c)  $_3$ E, A1 (DPM)  $_3$ E, A1 (HFA)  $_3$ E, A1 (OC $_2$ H $_5$ )  $_3$ E, A1 (I 25  $-C_4H_9$ ) 32, A1 (I  $-OC_3H_7$ ) 82, A1 (OCH3) 32, A1 (n  $-OC_4$  $H_9$ ) 32. A1  $(n-OC_3H_7)$  32. A1  $(sec-OC_4H_9)$  32. A1  $(t-C_4H_9)$  33. OC₄H₂)₃と、AlBr₃とよりなる群から選ばれる請求項48記載の基板処理装 置。

61. 少なくとも前記第1の切替弁は切替弁容器と、前記切替弁容器中に回動自在に設けられたセラミック弁体と、切替弁容器中において前記セラミック弁体に一体的に結合された磁性体と、前記切替弁容器の外側に設けられ、前記磁性 体と磁気的に結合した電磁駆動部とよりなり、前記セラミック弁体中には溝が形成されている請求項1記載の基板処理装置。

- 62. 処理容器と、前記処理容器中に、前記被処理基板を保持可能に設けられた基板保持台と、前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成された第1の処理ガス供給部と、前記処理容器中、前記基板保持台の第2の、前記第1の側に対向する側に形成された第1の排気口と、前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成された第2の処理ガス供給部と、前記処理容器中、前記基板保持台の前記第1の側に形成された第2排気口を備えた基板処理装置を使った基板処理方法であって、
- 15 前記第1の処理ガス供給部から第1の処理ガスを、前記被処理基板表面に沿って前記第1の側から前記第2の側に流し、前記被処理基板表面に第1の処理を行う工程と、

前記第2の処理ガス供給部から第2の処理ガスを、前記被処理基板表面に沿って前記第2の側から前記第1の側に流し、前記被処理基板表面に第2の処理を行う工程をよりなり、

前記第1の処理を行う工程では、前記第2の排気口の排気量を前記第1の排気 口の排気量よりも減少させ、

前記第2の処理を行う工程では、前記第1の排気口の排気量を前記第2の排気 口の排気量よりも減少させる基板処理方法。

25

20

10

63. 前記第1の処理を行う工程では、前記第2の処理ガス供給部から前記処理容器中に不活性ガスを供給し、前記第2の処理を行う工程では、前記第1の処理ガス供給部から前記処理容器中に不活性ガスを供給する請求項62記載の基板処理方法。

64. 処理容器と、

前記処理容器中に、前記被処理基板を保持可能に設けられた基板保持台と、

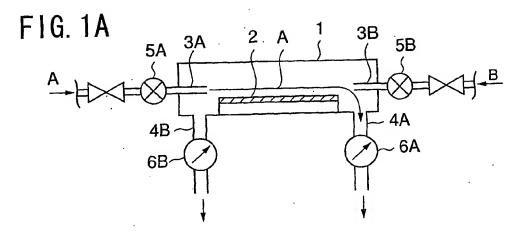
前記処理容器中、前記基板保持台の第1の側に形成され、前記基板保持台上の 前記被処理基板表面に処理ガスを、前記処理ガスが前記被処理基板表面に沿って、 前記第1の側から前記第1の側に対向する第2の側に向かって流れるように供給 する処理ガス供給部と、

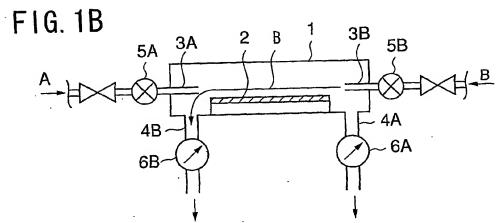
前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成された第1の排気口と、 前記処理容器中、前記基板保持台の前記第2の側に形成され、前記基板保持台 10 上の前記被処理基板表面にラジカルを、前記ラジカルが前記被処理基板表面に沿 って、前記第2の側から前記第1の側に向かって流れるように供給するラジカル 源と、

前記処理容器中、前記基板保持台の前記第1の側に形成された第2排気口を備 えた基板処理装置。

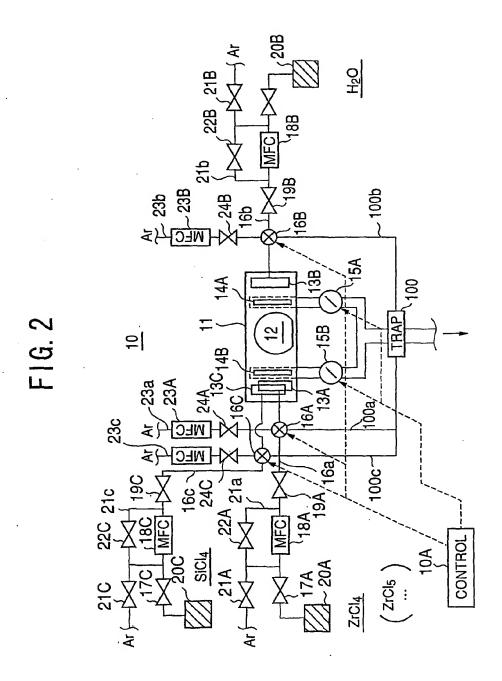
15

65. 前記ラジカル源は、前記処理容器の側壁部に設けられたプラズマ源よりなる請求項64記載の基板処理装置。



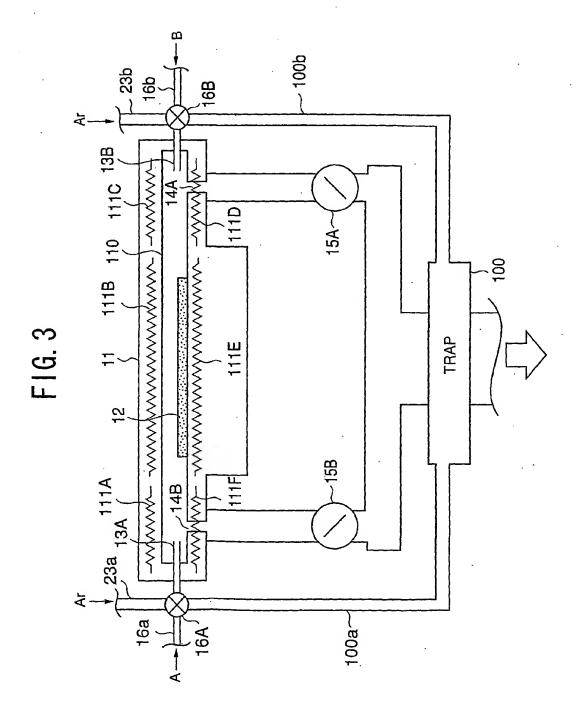


			7
	•		
			•
			•



2/28

		•
		•



		•

FIG. 4A

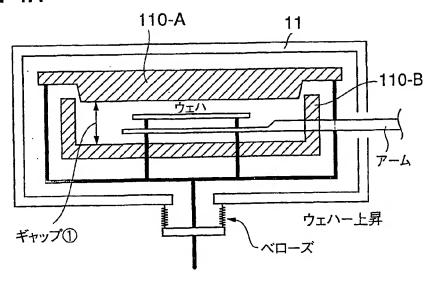


FIG. 4B

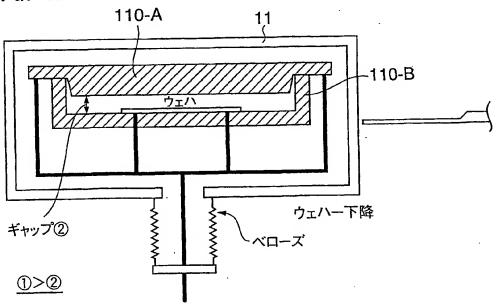
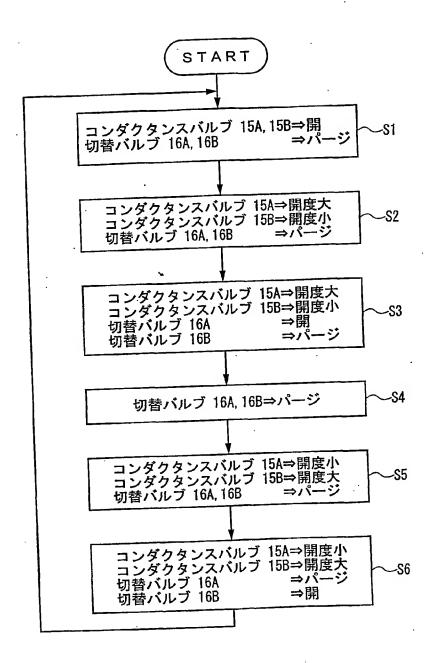
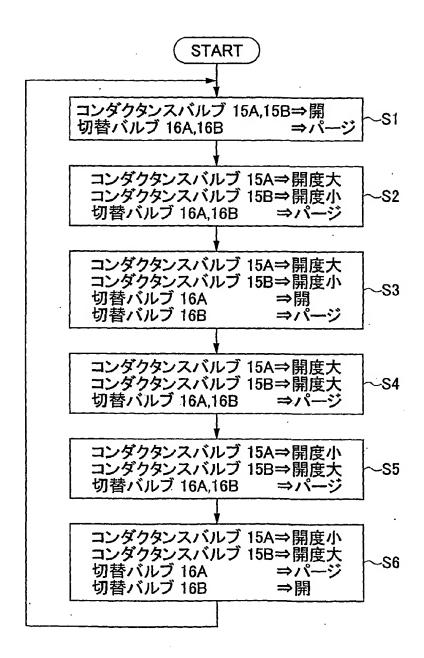


FIG. 5



			•

FIG.6



	3	
		•
		·
		•

FIG. 7

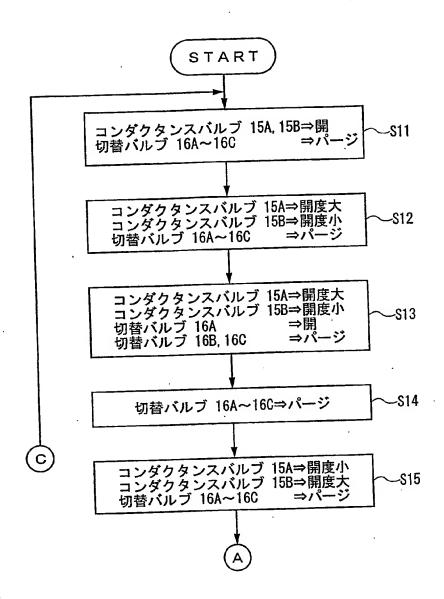
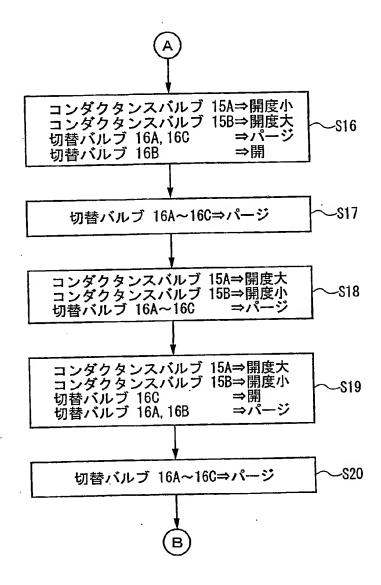
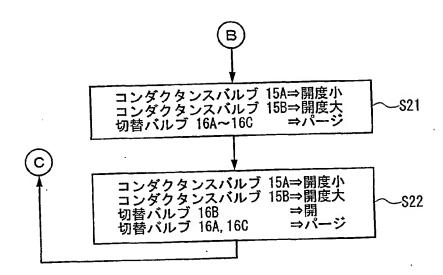


FIG. 8



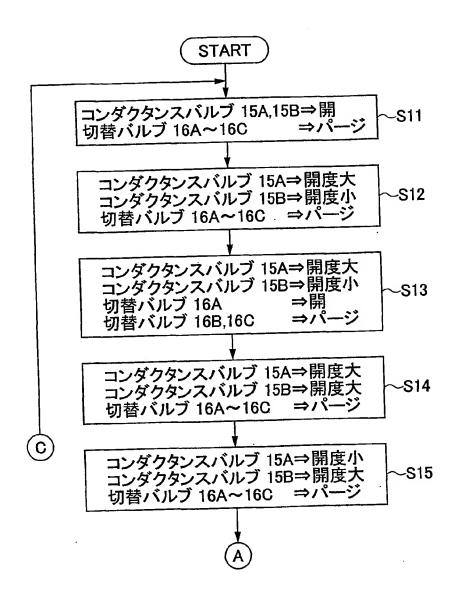
	*		
			•
		-	

FIG. 9



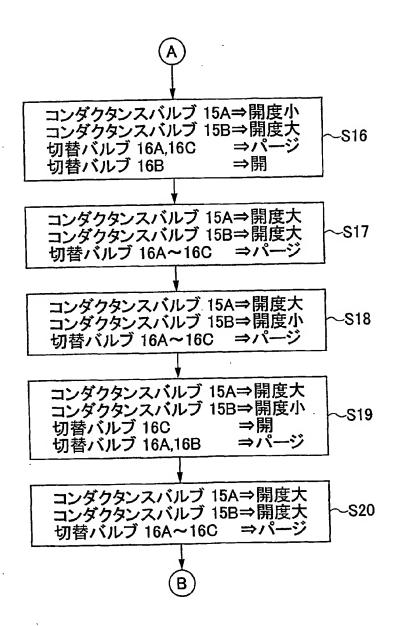
		÷
		v.

## **FIG.10**



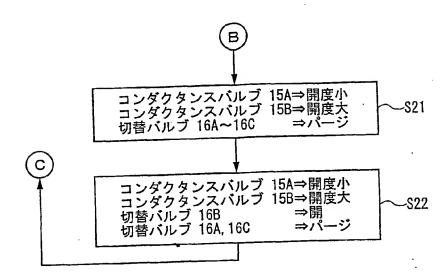
		N
		ý.

## **FIG.11**

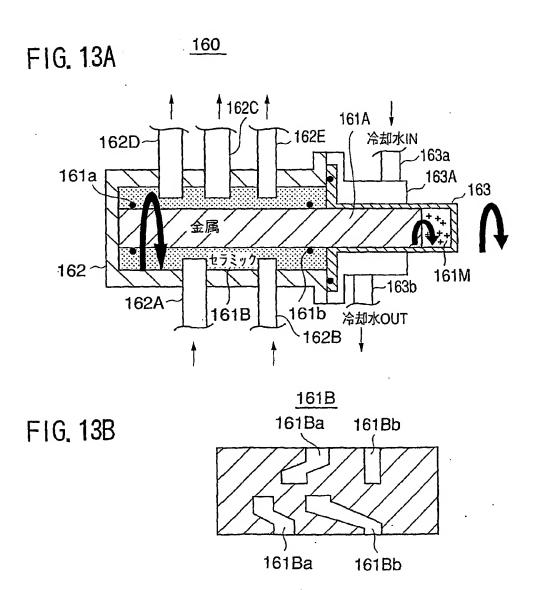


		₩ Ş
		•
		i,

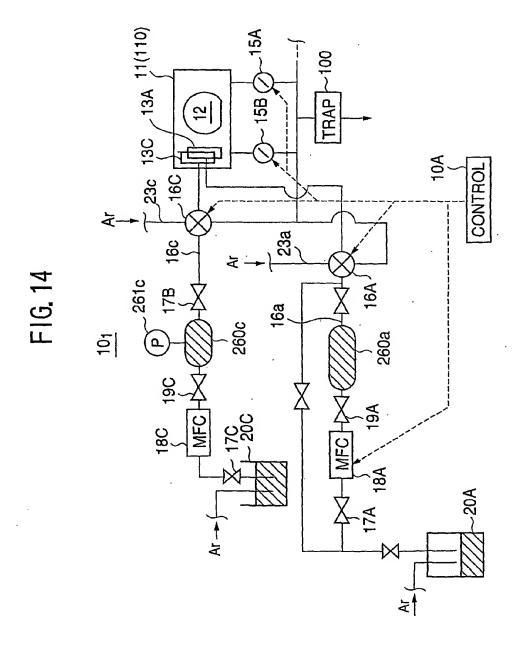
FIG. 12



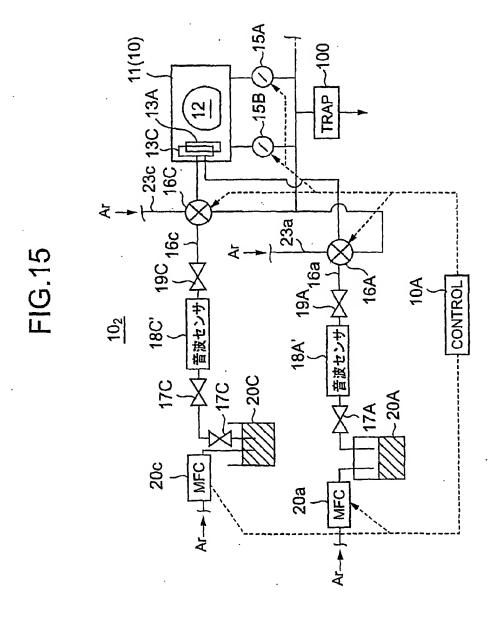
		1.
		•,
		4
		-



			- <b>k</b> 0
		•	,
			ά,



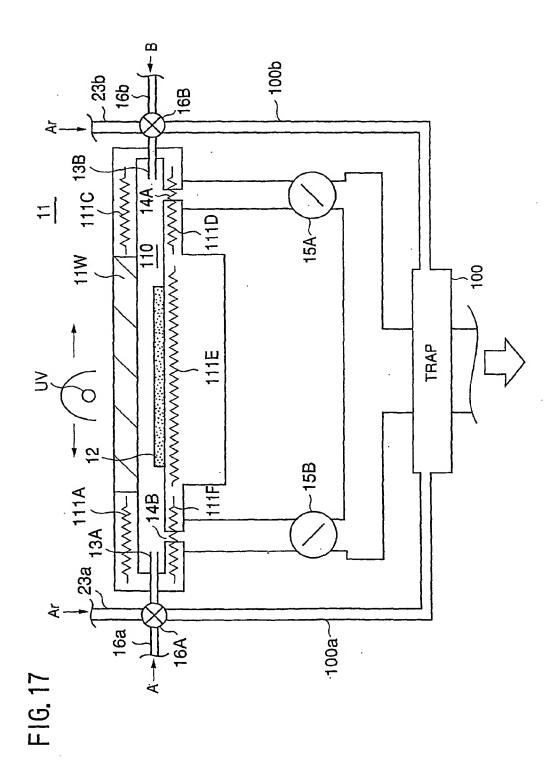
			•
		1.0	
			,
			•



		, • <sub>0</sub>
		•
		•

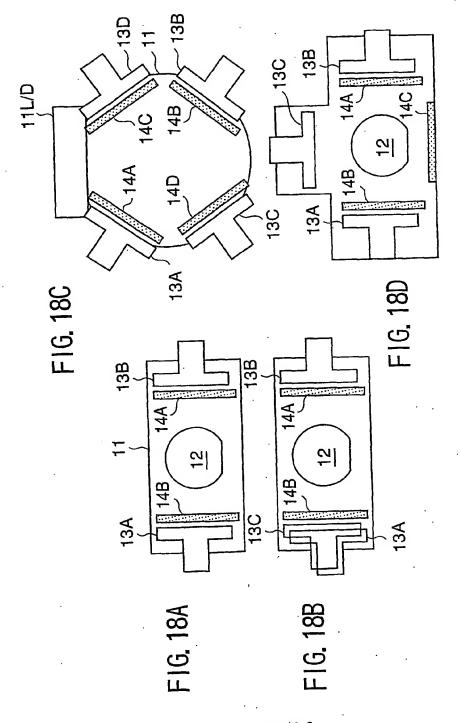
~23c 13C 16C 102 18C

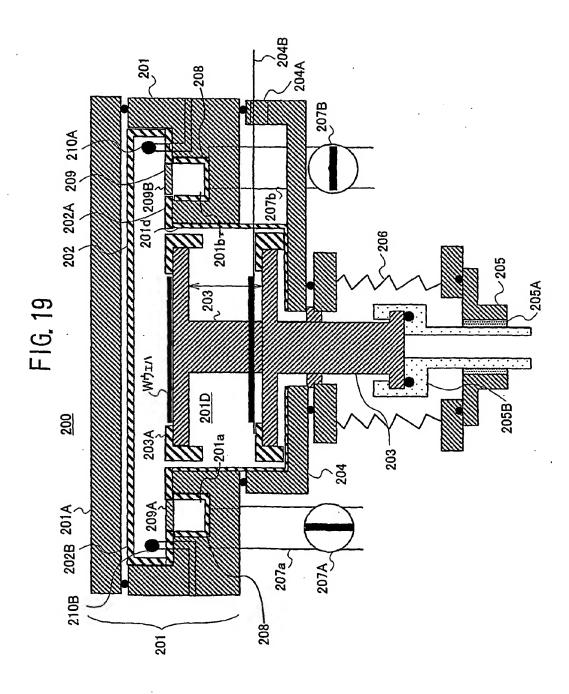
		·
		<b>,</b>



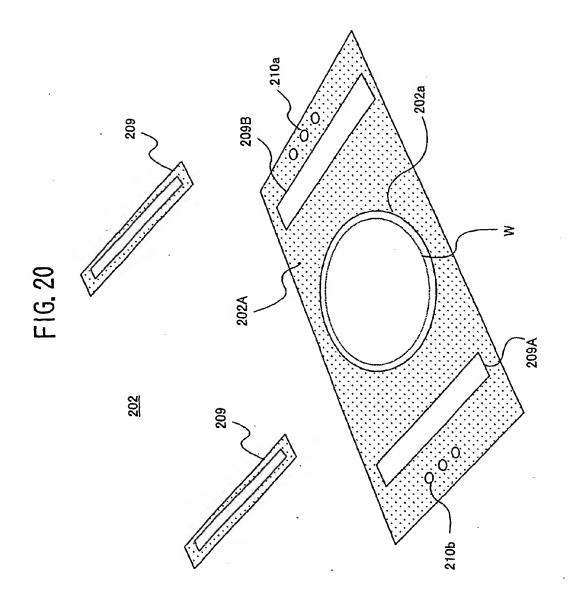
		•
*		
		•
		•

PCT/JP01/06908

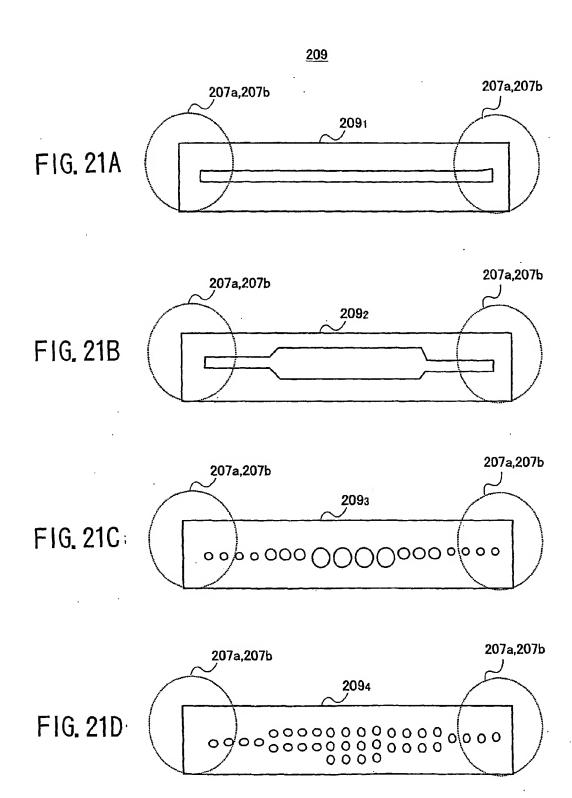




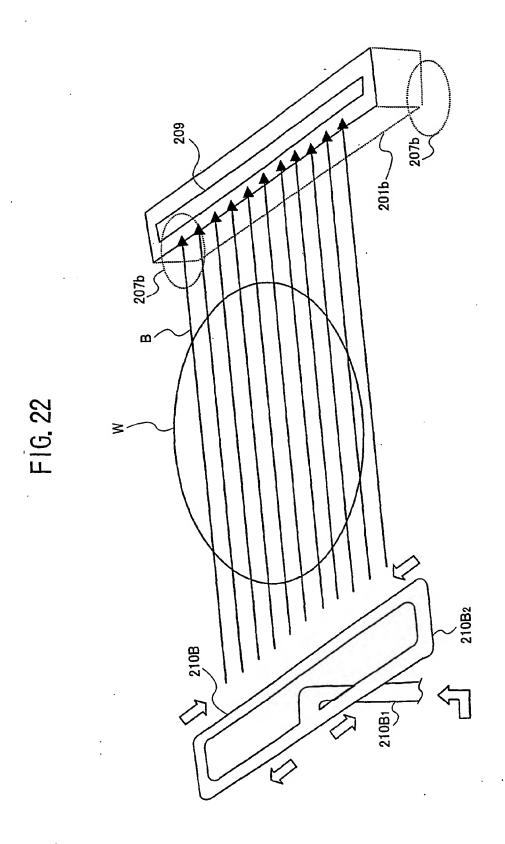
		4



		,



		7, 7
		•
		·
	;	



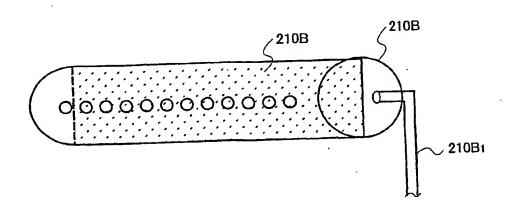
22/28.

		•
		,

PCT/JP01/06908 WO 02/15243

FIG. 23C

FIG. 24



			_
			•
			•
			•

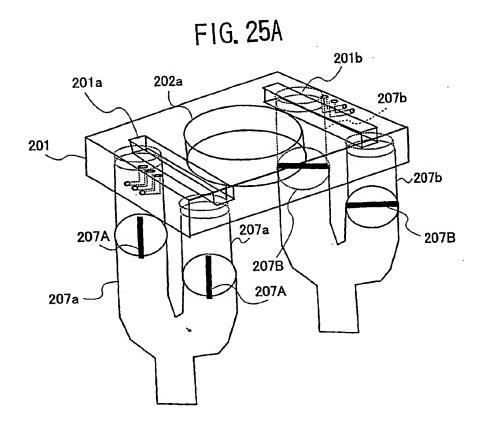
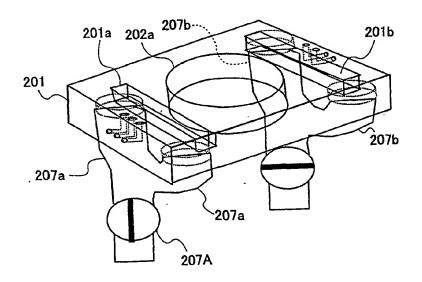


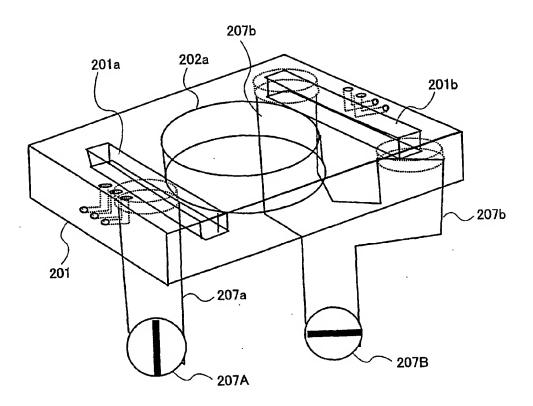
FIG. 25B



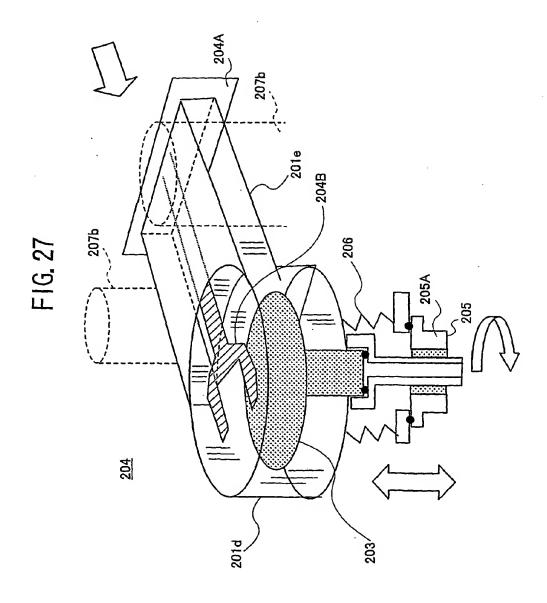
		•
		· C
	1.1	

PCT/JP01/06908 WO 02/15243

FIG. 26



			•
	•		
			-
			v
		·	•



			•
		•	
			4
			,

FIG. 28

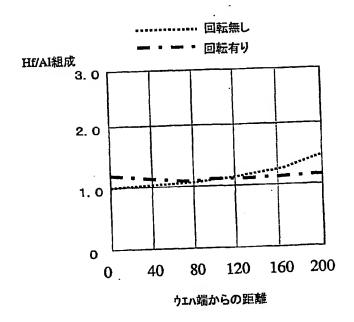
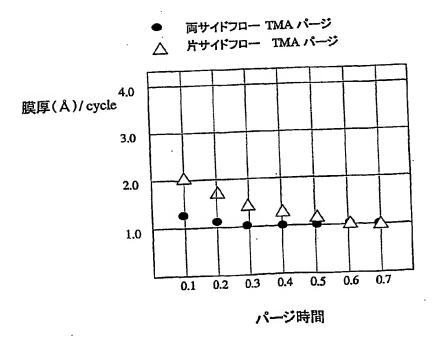
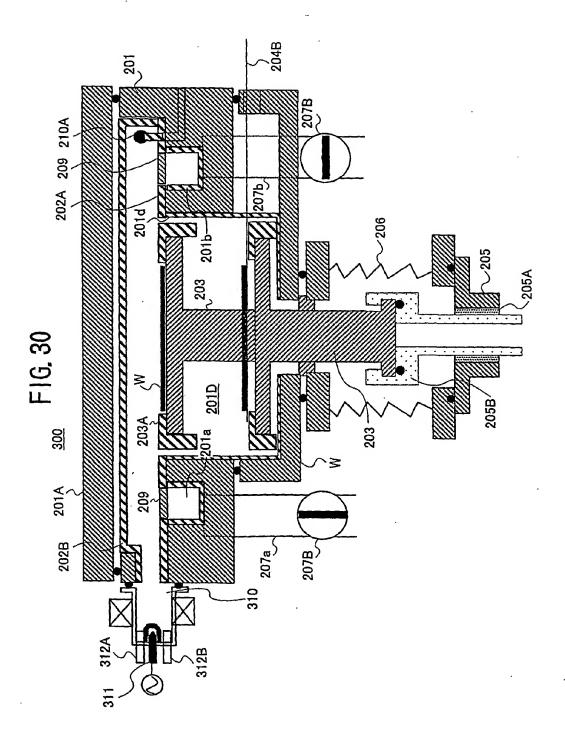


FIG. 29



		·
		,



			4
			,
	·		
			r ,

## INTERNATION EARCH REPORT



			202,02			
	A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl7 H01L21/205, H01L21/31, C23C16/40, C23C16/455					
	According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
	SEARCHED cumentation searched (classification system followed b	alassification symbo	ole)			
Int.	C1 <sup>7</sup> H01L21/205, H01L21/31, C230	C16/40, C23C1	.6/455			
Jits Koka:	Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001					
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	of data base and, wh	ere practicable, seai	rch terms used)		
C. DOCUI	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where app	propriate, of the releva	ant passages	Relevant to claim No.		
х	JP 9-162129 A (Hitachi, Ltd.), 20 June, 1997 (20.06.97), Fig. 2; Par. Nos. [0028] to [00	43] (Family	: none)	1,2,7,9,10, 13-15,20,35, 43,46,47,62,63		
Y				3-5,10,11, 21-23,55,56		
х	JP 7-94419 A (Hitachi, Ltd.), 07 April, 1995 (07.04.95), Figs. 1, 2; Par. Nos. [0022] to [0036], [0043] (Family: none)			1,2,7,9,13-15, 25,30-33,40, 41,43,46,47, 55,56,		
Y	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,			3-5,10,11, 21-23,61-63		
Y	<pre>Y    JP 7-321056 A (Sony Corporation), 08 December, 1995 (08.12.95), Fig. 1; Par. Nos. [0006] to [0014], [0022] (Family: none)</pre>			3-5,10,11		
Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent fam	uily annex.			
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited understand the principle or theory underlying the invention document of particular relevance; the claimed invention can date				he application but cited to lerlying the invention claimed invention cannot be		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other combined with one or more other such documents, such				e claimed invention cannot be p when the document is		
means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  "Combination being obvious to a person skilled in the art document member of the same patent family				n skilled in the art family		
Date of the actual completion of the international search 22 October, 2001 (22.10.01)  Date of mailing of the international search report 06 November, 2001 (06.11.01)						
Name and mailing address of the ISA/  Japanese Patent Office  Authorized officer						
Foosimile N	τ_	Telephone No.				



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06908

		T
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-12470 A (Shin Etsu Handotai Co., Ltd.), 14 January, 2000 (14.01.00), Fig. 1 (Family: none)	3-5,11
Y	JP 4-186825 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 03 July, 1992 (03.07.92), Figs. 2, 4 (Family: none)	3,4,11
Y	US 5994676 A (SGS-Thomson Microelectronics S.A.), 30 November, 1999 (30.11.99), Fig. 1(B) & JP 9-232241 A & FR 2744139 A1	21
	& EP 787839 A1	
Y	JP 2-30119 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 31 January, 1990 (31.01.90), Figs. 1, 2 (Family: none)	21,22
Y	EP 606737 A (Shin Etsu Handotai Co., Ltd.), 20 July, 1994 (20.07.94), Fig. 8 & JP 6-232060 A Fig. 8 & US 5421288 A & US 5487358 A	22,23
Y	JP 49-42858 U (Tokyo Shibaura Denki K.K.), 15 April, 1974 (15.04.74), Claims of Utility Model; Fig. 3 (Family: none)	55,56
A	JP 2000-54145 A (Komatsu Ltd.), 22 February, 2000 (22.02.00), Fig. 1 (Family: none)	64,65
	•	

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. C1' H01L21/205, H01L21/31, C23C16/40, C23C16/455 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' H01L21/205, H01L21/31, C23C16/40, C23C16/455 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 1922-1996年 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) 関連すると認められる文献 引用文献の 関連する 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 請求の範囲の番号 カテゴリー\* JP 9-162129 A(株式会社日立製作所), 1, 2, 7, 9, 10, X 20.6月.1997 (20.06.97), 13-15, 20, 35, 図2, 段落番号【0028】-【0043】(ファミリーなし) 43, 46, 47, 62, 3-5, 10, 11,  $\mathbf{Y}$ 21-23, 55, 56 IP 7-94419 A (株式会社日立製作所), 1, 2, 7, 9, 13-X7、4月、1995 (07、04、95), 15, 25, 30–33, 図1, 図2, 段落番号【0022】-【0036】, 段落番号 40, 41, 43, 46, パテントファミリーに関する別紙を参照。 |X| C欄の続きにも文献が列挙されている。 \* 引用文献のカテゴリー の日の後に公表された文献 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 の理解のために引用するもの 以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに 文献(理由を付す) よって進歩性がないと考えられるもの 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献 国際調査を完了した日 国際調査報告の発送日 06.11.01 22, 10, 01 特許庁審査官(権限のある職員) 4R | 8406 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 藤原敬士 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 電話番号 03-3581-1101 内線 6365

C(続き).	関連すると認められる文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	【0043】 (パテントファミリーなし)	47, 55, 56, 3-5, 10, 11, 21-23, 61-63
Y	JP 7-321056 A (ソニー株式会社), 8.12月.1995 (08.12.95), 図1,段落番号【0006】-【0014】,【0022】 (ファミリーなし)	3-5, 10, 11
<b>Y</b>	JP 2000-12470 A(信越半導体株式会社), 14.1月.2000(14.01.00), 図1(ファミリーなし)	3-5, 11
<b>Y</b>	JP 4-186825 A (富士電気株式会社), 3.7月.1992 (03.07.92),第2図,第4図 (ファミリーなし)	3, 4, 11
Y	US 5994676 A (SGS-Thomson Microelectronics S.A.), 30.11月.1999 (30.11.99), Fig.18 & JP 9-232241 A&FR 2744139 A1 &EP 787839 A1	21
Y	JP 2-30119 A(松下電器産業株式会社), 31、1月、1990(31、01、90), 第1図,第2図(ファミリーなし)	21, 22
Y	EP606737 A (信越半導体株式会社), 20.7月.1994 (20.07.94), 図8&JP 6- 232060 A, 図8&US 5421288 A&US 54 87358 A	22, 23
Y	JP 49-42858 U (東京芝浦電気株式会社), 15.4月.1974 (15.04.74), 実用新案登録請求の 範囲,第3図(ファミリーなし)	55, 56
Α	JP 2000-54145 A (株式会社小松製作所),         22. 2月. 2000 (22. 02. 00),         図1 (ファミリーなし)	64, 65
	·	